N° d'ordre : 243

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 1446

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel COTRAIT

1re Thèse - **Étude du site de protonation et des liaisons hydrogène dans les acides aminopolycarboxyliques et leurs sels, à l'état solide. Stabilité et configuration des complexes argentiques.**

2e Thèse - **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 30 janvier 1969, devant la Commission d'Examen :

MM.	GAY, Professeur.....	*Président*
	PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur.....	*Examinateurs*
	JOUSSOT-DUBIEN, Professeur.....	
	NOVAK, Directeur de recherche au C.N.R.S.....	

— 1969 —

N° d'ordre : 243

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 1446

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel COTRAIT

1re Thèse - **Étude du site de protonation et des liaisons hydrogène dans les acides aminopolycarboxyliques et leurs sels, à l'état solide. Stabilité et configuration des complexes argentiques.**

2e Thèse - **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 30 janvier 1969, devant la Commission d'Examen :

MM.	GAY, Professeur.....	*Président*
	PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur.....	*Examinateurs*
	JOUSSOT-DUBIEN, Professeur.....	
	NOVAK, Directeur de recherche au C.N.R.S.....	

— 1969 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE
DE BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT ..... Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN ..... Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. DANGEARD
M. CAU
M. GENEVOIS

Professeurs -

M. BRUS ..... Chimie
M. AVEL ..... Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET ..... Physique générale
M. ROGER ..... Mécanique rationnelle
M. WEILL ..... Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY ..... Mathématiques générales
M. LAFON ..... Physiologie générale
M. BOUNHIOL ..... Biologie animale
M. SERVANT ..... Physique
M. CALAS ..... Chimie organique
M. GAY ..... Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT ..... Chimie physique
M. SCHOELLER ..... Géologie
M. DAVID ..... Physiologie végétale
M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR ..... Biologie animale
M. VIGNEAUX ..... Géologie
M. PANOUSE Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON ..... Oenologie et chimie agricole
M. RISS ..... Mathématiques
M. GUIZONNIER ..... Physique
M. HAGET ..... Zoologie expérimentale
M. SEMIROT ..... Astronomie
M. CHASTEL ..... Physique nucléaire
M. HAGENMULLER ..... Chimie minérale
M. CREAC'H ..... Biologie animale
M. LOUDETTE ..... Mécanique physique
M. PATY ..... Chimie
M. BORDES ..... Préhistoire
M. SECHET ..... Botanique
M. BAGANAS ..... Mathématiques
M. VALENTIN ..... Radioélectricité
M. ENNOUCHI ..... Géologie
M. EYME ..... Botanique
M. RUAMPS ..... Physique électronique

M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. MARCHAND ..... Chimie
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. GOTTIS ..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
M. ROCH ..... Physique
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie
M. VALADE ..... Chimie organique
M. SURDIN ..... Automatique
M. LABOUESSE ..... Biochimie
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. SOURISSEAU ..... Chimie
Mle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN ..... Géologie
M. LOCHET ..... Physique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
Mle LAFFITTE ..... Physique
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. CHARRU ..... Physique
M. SIMONOFF ..... Chimie physique
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. BARETS ..... Biologie animale
M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU ..... Physique
M. MENNRATH ..... Physique
M. ANDRE ..... Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique
M. MARTINET ..... Calcul infinitésimal
M. N ..... Informatique

Maître de conférences honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. RIBEREAU-GAYON Pascal ..... Chimie oenologie
Mle DUTRIEU ..... Physiologie animale
M. RAULT ..... Chimie minérale
Mme PETIT ..... Physique
M. BERNET ..... Génétique
M. FRESNEL ..... Mathématiques
M. MOYES ..... Géologie
M. LUTZ ..... Botanique
M. MOULINES ..... Chimie
M. MENDES-FRANCE ..... Mathématiques
M. POUCHARD ..... Chimie minérale
M. SARDOS ..... Physique

M. DUMERY ..... Mécanique
M. GARNIER ..... Biophysique
M. LESCA ..... Mathématiques
M. ARTOLA ..... Mathématiques
M. DRESS ..... Mathématiques
M. BOUARD ..... Biologie végétale
M. DE MAHTAN ..... Mathématiques
M. N..... Physique théorique
M. N ..... Physique théorique

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

A MES MAITRES

Monsieur le Professeur A. PACAULT

Monsieur le Professeur J. JOUSSOT-DUBIEN

A mes Parents

A ma Femme

A mes enfants

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Département de Chimie Physique que dirige Monsieur le Professeur P. PACAULT. Je suis heureux de lui exprimer ici mon attachement et de lui apporter le témoignage de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur GAY, qui m'a chaleureusement accueilli dans son laboratoire, pour les conseils éclairés dont il m'a fait bénéficier.

Monsieur le Professeur JOUSSOT-DUBIEN m'a donné le sujet de cette thèse. Les conseils précieux, qu'il n'a cessé de me prodiguer, et l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail, m'ont été particulièrement profitables. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur NOVAK, Directeur de Recherche au CNRS, pour la contribution primordiale qu'il a apportée à ce travail. Grâce à son expérience, j'ai pu orienter mon étude dans une direction très fructueuse.

Que Messieurs les Professeurs CLASTRE et LASCOMBE trouvent ici l'expression de ma reconnaissance, pour le grand intérêt qu'ils ont porté à cette étude.

Je remercie tous les membres du Département de Chimie Physique et du laboratoire de Cristallographie pour l'aide amicale et pour la sympathie qu'ils m'ont prodiguées.

S O M M A I R E

INTRODUCTION..... p 1

CHAPITRE I - RAPPEL DE QUELQUES PROPRIETES DES ACIDES AMINOPOLYCARBOXYLIQUES ET DE LEURS COMPLEXES METALLIQUES EN SOLUTION ET A L'ETAT SOLIDE..... p 5

I - Site de protonation des acides aminopolycarboxyliques..... p 7

A. Solution aqueuse..... p 7

B. Etat solide..... p 11

II - Structure de complexes métalliques des acides aminopolycarboxyliques..... p 12

A. Solution aqueuse..... p 12

1°) Complexe 1:1..... p 13
2°) Complexe 1:2..... p 20

B. Etat solide..... p 21

1°) Etudes spectroscopiques... p 21
2°) Etudes cristallographiques p 23

CHAPITRE II - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE QUELQUES ACIDES AMINOPOLYCARBOXYLIQUES ET DE LEURS SELS A L'ETAT CRISTALLIN..... p 29

I - N-méthylglycine et N-diméthylglycine.... p 30

A. Sels de sodium..... p 31

B. Acides..... p 33

C. Chlorhydrates..... p 36

II - Acide aminodiacétique..... p 37

A. Sels disodique et diargentique... p 41

B. Chlorhydrate..... p 41

C. Sel monosodique..... p 43

D. Acide..... p 45

III - Acide éthylènediamine tétraacétique..... p 48

A. Sel tétrasodique..... p 51

B. Chlorhydrate..... p 51

C. Sel disodique..... p 52

D. Acide..... p 53

IV - Acide nitrilotriacétique..... p 59

A. Chlorhydrate..... p 61

B. Sel trisodique..... p 62

C. Sels disodique et diargentique... p 62

D. Acide..... p 67

E. Structure cristalline de l'acide NTA..... p 71

CHAPITRE III - STRUCTURE CRISTALLINE DU SEL BIRUBIDIQUE DE L'EDTA..... p 75

I - Rappels théoriques et partie expérimentale..... p 75

- Rappels théoriques..... p 76

- Recherche de la structure..... p 78

- Données cristallographiques..... p 80

II - Configuration moléculaire ; liaisons interatomiques..... p 83

- Liaisons hydrogène internes..... p 91

III - Interactions avec les molécules d'eau et les ions rubidium..... p 93

- Entourage des ions rubidium..... p 95

CHAPITRE IV - SELS ET COMPLEXES ARGENTIQUES DES ACIDES ADA, NTA et EDTA, A L'ETAT SOLIDE ET EN SOLUTION AQUEUSE..... p 99

I - Nature et propriétés des sels d'argent des acides aminopolycarboxyliques à l'état solide..... p 99

II - Complexes argentiques des acides APC en solution aqueuse..... p 101

A. Principe de la méthode..... p 103

B. Partie expérimentale..... p 105

C. Résultats et discussion..... p 107

III - Mesures microcalorimétriques..... p 113

IV - Configuration des complexes argentiques des acides APC..... p 115

1°) Complexes de l'ADA..... p 116
2°) Complexes de l'EDTA..... p 117
3°) Complexes du NTA..... p 119

CONCLUSION..... p 121

APPENDICE..... p 123

BIBLIOGRAPHIE..... p 141

I N T R O D U C T I O N

-=-=-=-=-=-

La découverte des acides aminopolycarboxyliques a été une étape importante du développement de la chimie des complexes organométalliques. Elle est à l'origine de l'essor considérable de l'analyse complexométrique de ces dernières années.

C'est à SCHWARZENBACH et ses collaborateurs que l'on doit, non seulement d'avoir entrevu toutes les possibilités que présentent les acides aminopolycarboxyliques en analyse, mais aussi d'avoir entrepris une étude très complète de leurs propriétés acide-base et complexantes.

Les propriétés complexantes remarquables des acides aminopolycarboxyliques sont dues à la présence de plusieurs groupements donneurs d'électrons, ou ligands, susceptibles de se coordonner à un même ion métallique, pour former un complexe chélaté très stable. La configuration d'un grand nombre de complexes métalliques en solution aqueuse a été déduite à partir de différentes études physicochimiques.

Récemment, HOARD et ses collaborateurs ont établi les structures cristallines de plusieurs complexes métalliques de l'acide éthylènediamine tétraacétique, à partir de la diffraction des rayons X.

Assez curieusement, l'étude des acides aminopolycarboxyliques eux-mêmes et de leurs sels alcalins était

relativement négligée. Tout récemment encore, on disposait de très peu d'informations sur la configuration et, plus particulièrement, sur le site de protonation de ces composés.

Des études, réalisées en solution aqueuse, par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire, ont montré que tous les acides aminopolycarboxyliques existent sous la forme d'ions bipolaires. Il semblerait, par contre, qu'il en soit tout autrement à l'état solide : en effet, plusieurs auteurs soutiennent, à partir d'études par spectroscopie infrarouge, que ces acides sont des acides carboxyliques normaux. Cette affirmation semble surprenante quand on sait que les aminoacides sont des ions bipolaires, aussi bien en solution aqueuse qu'à l'état cristallin.

Nous avons pensé, que le problème du site de protonation des acides aminopolycarboxyliques méritait une étude plus approfondie. Un examen attentif des spectres infrarouges des acides aminodiacétique, éthylènediamine tétraacétique, nitrilotriacétique et de leurs sels alcalins, montre que les interprétations données par les différents auteurs sont abusives et erronées. Tous les composés étudiés existent, en effet, à l'état solide, sous la forme d'ions bipolaires. Au cours de cette étude, nous mettons en évidence des liaisons hydrogène d'un type très particulier.

Toutes nos conclusions, déduites de la seule étude par spectroscopie infrarouge, bien que reposant sur une argumentation solide, méritaient d'être vérifiées. Seule, la connaissance de la structure cristalline des acides aminopolycarboxyliques est susceptible de résoudre le problème du site de protonation et de déterminer la nature exacte des liaisons hydrogène. Une étude systé-

matique des structures cristallines de ces composés, par diffraction des rayons X, se révélant être très longue et avantureuse, nous l'avons limitée à la détermination de la structure du sel birubidique de l'acide éthylènediamine tétraacétique.

L'étude des complexes argentiques des acides aminopolycarboxyliques, jusqu'alors délaissée, nous a semblée également être digne d'intérêt. Les ions argent s'associent à une ou deux espèces ioniques des acides,pour donner des complexes 1:1 et 1:2. Nous avons déterminé les constantes de dissociation d'un certain nombre de ces complexes et nous leur avons attribué des configurations en accord avec leur stabilité.

Le plan de notre étude est le suivant :

- Dans le premier chapitre, nous donnons un résumé succint des études concernant les acides aminopolycarboxyliques et leurs complexes métalliques. Pour assurer plus de clarté à notre exposé, nous avons considéré séparément les études faites en solution aqueuse, de celles réalisées à l'état solide.

- Dans le second chapitre, nous présentons l'interprétation des spectres infrarouges de quelques acides aminopolycarboxyliques et de leurs sels alcalins.

- Dans le troisième chapitre, nous donnons les résultats de notre étude cristallographique du sel birubidique de l'acide éthylènediamine tétraacétique.

- Dans le dernier chapitre, nous étudions les complexes argentiques des acides, qui complètent les études faites sur les autres complexes métalliques.

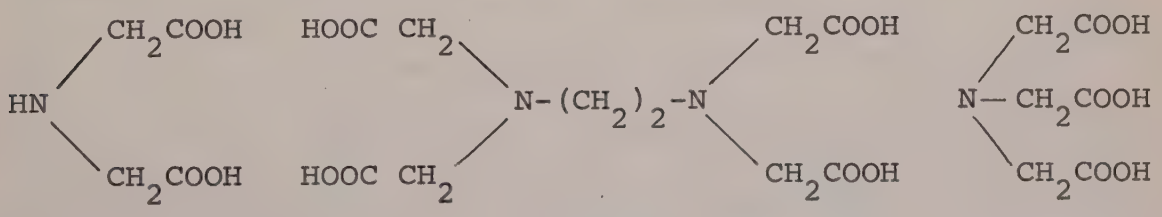
-=-=-=-=-=-

CHAPITRE I

RAPPEL DE QUELQUES PROPRIETES DES ACIDES AMINOPOLYCARBOXYLIQUES ET DE LEURS COMPLEXES METALLIQUES EN SOLUTION ET A L'ETAT SOLIDE

-=-=-=-=-=-

Depuis la découverte des acides diglycollamique et triglycollamique comme sous-produits, lors de la synthèse du glycocolle, un grand nombre d'acides aminopolycarboxyliques a pu être préparé. Ils donnent, avec la plupart des cations métalliques, des complexes chélatés très stables en solution aqueuse et sont, pour cette raison, très utilisés en analyse complexométrique. Parmi les acides aminopolycarboxyliques les plus connus, on remarque les acides aminodiacétique ou ADA, éthylènediamine tétraacétique ou EDTA, nitrilotriacétique ou NTA, habituellement désignés sous le nom de complexons et dont les formules développées sont les suivantes :



A D A E D T A N T A

Il est commode de représenter les acides ADA, EDTA et NTA par les formules condensées H_2X, H_4Y et H_3Z,

qui mettent bien en évidence le nombre d'hydrogènes ionisables.

Les acides aminopolycarboxyliques, que nous écrivons en abrégé acides APC, se dissocient en solution aqueuse en donnant un mélange de plusieurs espèces ioniques, dont les proportions dépendent du pH. Les ionisations se font par étapes successives et les constantes de dissociation sont bien connues (15, 86). Les équilibres d'ionisation des acides étudiés peuvent être représentés de la manière suivante :

Pour l'ADA :

$$H_2X \rightleftharpoons H X^- + H^+$$
$$H X^- \rightleftharpoons X^{2-} + H^+ \qquad pk_1 = 2,98 \qquad pk_2 = 9,81$$

Pour l'EDTA :

$$H_4Y \rightleftharpoons H_3Y^- + H^+$$
$$H_3Y^- \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + H^+ \qquad pk_1 = 2,00 \qquad pk_2 = 2,69$$
$$H_2Y^{2-} \rightleftharpoons H Y^{3-} + H^+$$
$$H Y^{3-} \rightleftharpoons Y^{4-} + H^+ \qquad pk_3 = 6,16 \qquad pk_4 = 10,26$$

Pour le NTA :

$$H_3Z \rightleftharpoons H_2Z^- + H^+$$
$$H_2Z^- \rightleftharpoons H Z^{2-} + H^+ \qquad pk_1 = 1,89 \qquad pk_2 = 2,49$$
$$H Z^{2-} \rightleftharpoons Z^{3-} + H^+ \qquad pk_3 = 9,73$$

Les valeurs des pk indiquées ci-dessus ont été déterminées par SCHWARZENBACH et ses collaborateurs (15, 87) pour une température de 20°C et une force ionique $\mu = 0,1$.

En milieu très acide, il y a formation de formes ioniques protonées, H_3X^+ pour l'ADA, H_4Z^+ pour le NTA ainsi que H_5Y^+ et H_6Y^{2+} pour l'EDTA (72).

SCHWARZENBACH (87), à partir de considérations thermodynamiques, a émis l'hypothèse que les fonctions

acides des acides APC sont de deux types :

1 - Les premières fonctions acides, dont les pk sont peu élevés (inférieurs à 3), correspondent à l'ionisation des groupements COOH. C'est une ionisation analogue à celle de tous les acides carboxyliques.

2 - Les fonctions acides suivantes, dont les pk (de l'ordre de 10) sont beaucoup plus élevés que les précédents, correspondent à l'ionisation d'un groupement aminé protoné $\equiv NH^+$ ou $= NH_2^+$. C'est ce dernier type d'ionisation qui intervient dans le cas des aminoacides (39) et des chlorhydrates d'amines (86).

Ainsi, selon SCHWARZENBACH, les acides APC existeraient en solution sous la forme d'ions bipolaires avec les groupements carboxyliques ionisés et les atomes d'azote protonés.

Le problème des sites de protonation rejoint celui, beaucoup plus général, des sites de fixation des cations dans les complexes métalliques des acides APC. Nous présenterons l'ensemble des résultats et des interprétations qui ont été donnés sur ces deux questions.

I - SITE DE PROTONATION DES ACIDES AMINOPOLYCARBOXYLIQUES

A. SOLUTION AQUEUSE

La spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire se sont révélées les techniques les plus fines pour l'étude du site de protonation des espèces ioniques des acides APC, d'où le grand nombre d'études réalisées par ces moyens.

La région du spectre infrarouge la plus favorable pour l'étude du site de protonation est la région d'absorp-

tion des groupements carboxyliques entre 1350 et 1800 cm^{-1}*. En effet, dans le cas des groupements carboxyliques ionisés COO^-, les bandes d'absorption des vibrations antisymétriques $\nu_a COO^-$ et symétriques $\nu_s COO^-$ apparaissent respectivement entre 1550 et 1600 cm^{-1} pour la première et vers 1400 cm^{-1} pour la seconde. Dans le cas de groupements acides COOH, la bande d'absorption de la vibration $\nu C=O$ est située vers 1700 cm^{-1} (6).

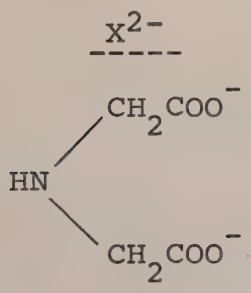
Les différents auteurs ont souligné la présence de 3 types de bandes, dont les intensités relatives dépendent du pH (21, 22, 68, 84, 102). En milieu nettement basique où seules les espèces ioniques X^{2-}, Y^{4-} et Z^{3-} sont présentes, on observe une bande unique vers 1585 cm^{-1}, attribuée à la vibration $\nu_a COO^-$. Pour des solutions moins basiques et jusqu'à un pH relativement acide, c'est-à-dire dans le domaine d'existence des ions HX^-, HY^{3-}, H_2Y^{2-} et HZ^{2-}, une bande apparaît vers 1625 cm^{-1}. Enfin, en milieu nettement acide, où l'on trouve les espèces H_2X, H_3Y^- et H_2Z^-, une bande vers 1700 cm^{-1} vient se juxtaposer à la précédente ; elle a été attribuée à la vibration $\nu C=O$. Il apparaît donc que les espèces ioniques protonées existent toutes sous la forme d'ions bipolaires. L'augmentation de la fréquence $\nu_a COO^-$ jusqu'à 1625 cm^{-1} pourrait être attribuée à l'effet inductif du groupement $\equiv NH^+$ et $= NH_2^+$ voisin du groupement carboxylique (21, 68). Certains auteurs parlent d'une liaison hydrogène par chélation entre groupements NH^+ et COO^- (102).

---

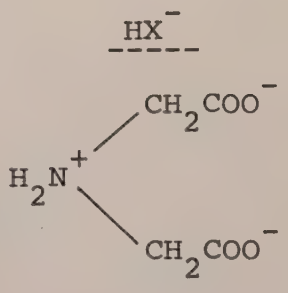
* En raison de la forte absorption de l'eau dans la région étudiée, les spectres infrarouges ont été enregistrés à partir de solutions dans l'eau lourde.

Les études par résonance magnétique nucléaire de solutions d'acides APC mettent en évidence une évolution du déplacement chimique des groupements CH_2, en fonction du pH (21, 22, 61). Les déplacements chimiques observés lors de la fixation du premier proton dans le cas de l'ADA et du NTA et des deux premiers protons dans le cas de l'EDTA sont très importants. L'addition de protons supplémentaires perturbe beaucoup moins les atomes d'hydrogène des groupements CH_2. Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire sont en excellent accord et confirment les hypothèses de SCHWARZENBACH. En conséquence, les diverses espèces ioniques des acides étudiés en solution aqueuse peuvent être représentées par les formules suivantes :

Pour l'ADA :

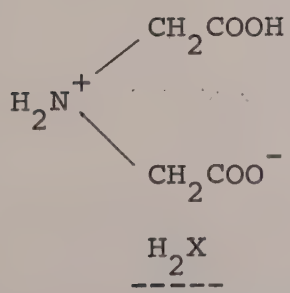


X^{2-}



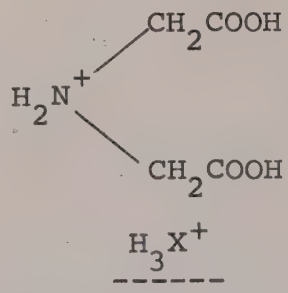
HX^-

Par analogie, on a pu déduire les formules de la forme isoélectrique très peu soluble H_2X et celle de l'ion H_3X^+, présent en milieu très acide.



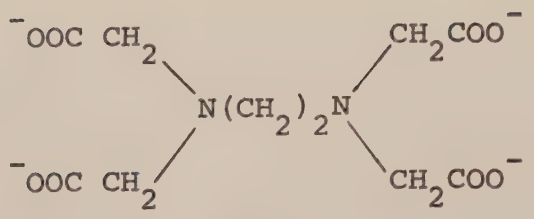
H_2X

et

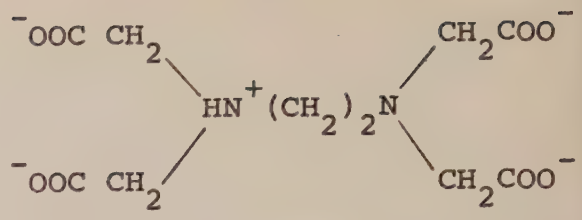


H_3X^+

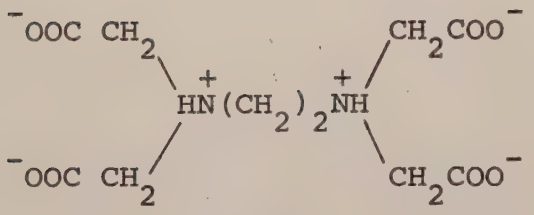
Pour l'EDTA



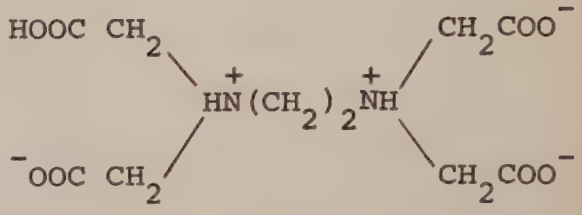
Y^{4-}



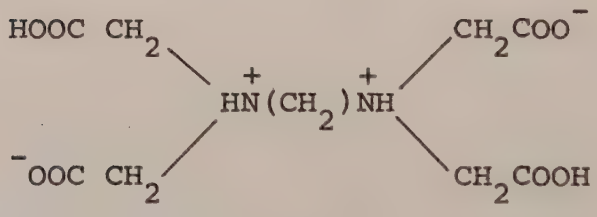
HY^{3-}



H_2Y^{2-}



H_3Y^{-} *



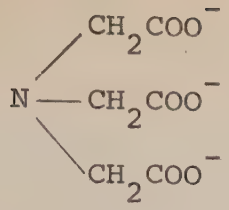
H_4Y

Le site de protonation de l'acide H_4Y, espèce isoélectrique, a été déduit de celui des autres espèces ioniques. Quant aux espèces H_5Y^{+} et H_6Y^{2+}, présentes en milieu très acide, elles possèderaient respectivement trois et quatre groupements acides COOH (72).

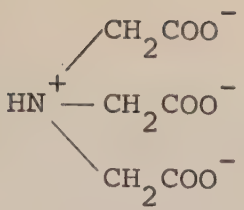
---

* Le site de protonation de l'espèce H_3Y^{-} fut, pendant quelque temps, l'objet d'une vive controverse (62, 101).

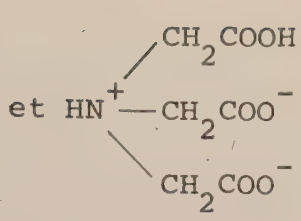
Pour le NTA



Z^{3-}



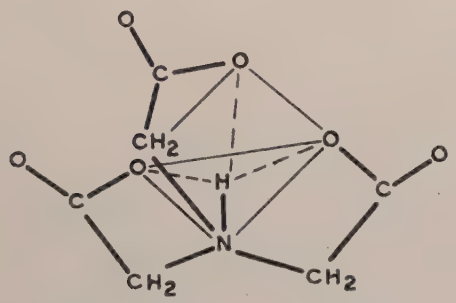
HZ^{2-}

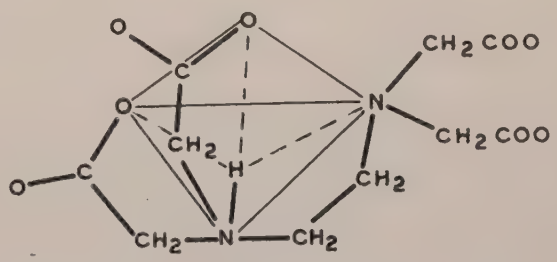
et 

H_2Z^-

Par analogie, la forme isoélectrique H_3Z et la forme H_4Z^+, présente en milieu très acide, auraient respectivement deux et trois groupements carboxyliques acides COOH.

D'après les travaux de SCHWARZENBACH (87) et de CHAPMAN (21, 22), les configurations spatiales des espèces HZ^{2-} et HY^{3-} seraient les suivantes :





le proton se trouvant probablement engagé dans des liaisons hydrogène dites trifides. Pour l'espèce HZ^{2-}, il y aurait échange du proton entre les deux atomes d'azote, l'effet observé par résonance magnétique nucléaire étant un effet moyen (22).

B. ETAT SOLIDE

Divers auteurs se sont intéressés, depuis peu, au

site de protonation à l'état solide, des acides APC et de leurs sels alcalins (20, 21, 22, 60, 62, 68, 102). Leurs études sont cependant limitées à l'examen de la région d'absorption des groupements carboxyliques entre 1350 et 1800 cm^{-1}. Ils en ont déduit que la plupart des composés étudiés devaient avoir une structure dite "normale", où seuls les groupements carboxyliques sont protonés. Leurs conclusions sont extrêmement surprenantes car elles impliquent un changement du site de protonation lors de la cristallisation, ce qui n'est pas le cas des aminoacides dont la structure, à l'état solide, est celle d'un ion bipolaire (39).

Les structures cristallines de la glycine (53) et de l'alanine (74), établies par diffraction des rayons X, mettent en évidence de fortes interactions entre les groupements $-COO^-$ et NH_3^+. La spectroscopie infrarouge a permis de confirmer ces résultats (104).

Par ailleurs, la structure cristalline de l'acide nitrilotriacétique, établie tout récemment par STANFORD (97) montre qu'il existe sous la forme d'un ion bipolaire de formule $^-OOC\ CH_2\ \overset{+}{N}H\ (CH_2COOH)_2$; ceci est en contradiction formelle avec les résultats jusqu'alors trouvés par spectroscopie infrarouge (22).

Nous examinerons toutes les interprétations concernant le site de protonation des acides APC et les confronterons avec nos résultats dans le chapitre II de ce mémoire.

II - STRUCTURE DES COMPLEXES METALLIQUES DES ACIDES AMINOPOLYCARBOXYLIQUES.

A. SOLUTION AQUEUSE

Les complexes métalliques des acides APC, notam-

ment ceux de l'EDTA, ont fait l'objet de nombreuses études essentiellement par électrochimie, spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire et microcalorimétrie.

L'EDTA, le NTA et l'ADA possèdent respectivement six, quatre et trois groupements donneurs d'électrons, ou ligands, susceptibles de se lier aux cations métalliques, pour donner des complexes chélatés très stables. L'équilibre de complexation est toujours accompagné d'une diminution du pH, due à la substitution d'un cation bivalent M^{2+} ou trivalent M^{3+} à un ou deux protons suivant la nature de l'espèce ionique en solution (17,87).

La stabilité et la configuration des complexes dépendent du complexon et de la structure électronique du cation.

1°) Complexes 1:1

Pour un certain nombre de complexes métalliques de l'EDTA, les six groupements coordinateurs, ou ligands, seraient liés au cation. Cependant, d'après plusieurs auteurs, la formation d'un tel complexe entraînerait une forte tension dans la molécule de complexon. Il serait donc fréquent que cinq ligands seulement soient liés au cation métallique, hexacoordonné, le sixième site étant alors occupé par une molécule d'eau (17, 75, 89).

En milieu acide, la plupart des cations métalliques donnent des complexes acides de formule MHY^{x-3}. SCHWARZENBACH et ses collaborateurs (89, 91) ont déterminé le pk de la fonction acide ; ils en ont déduit que les complexes MHY^{x-3} possèdent un groupement COOH libre.

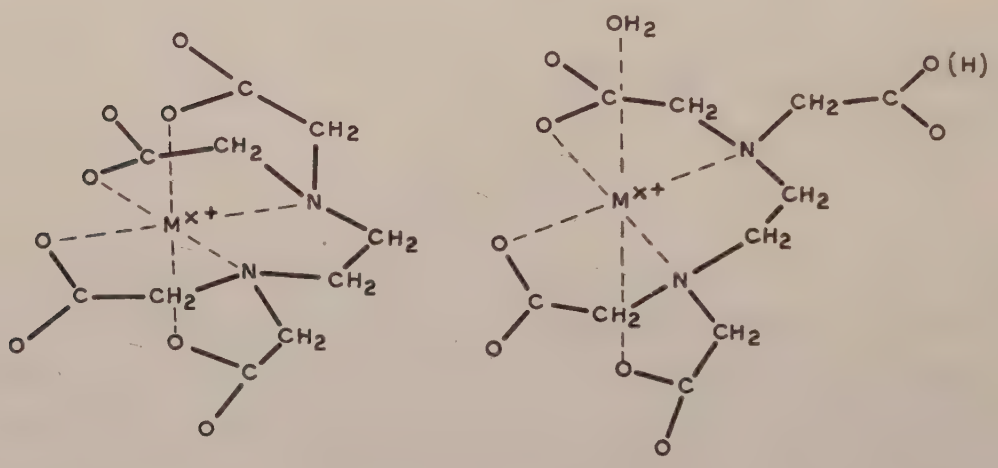
Il faut également tenir compte de l'équilibre suivant :

$$MY(H_2O)^{x-4} \rightleftharpoons MY^{x-4} + H_2O$$

où x représente la charge de l'ion métallique.

entre les complexes où l'EDTA est respectivement penta et hexacoordonné au cation métallique. HIGGINSON (48) montre que, dans le cas des cations bivalents, la constante $K = [MY^{2-}] / [MY(H_2O)^{2-}]$ est souvent très inférieure à l'unité, confirmant l'existence de complexes pentacoordonnés de l'EDTA.

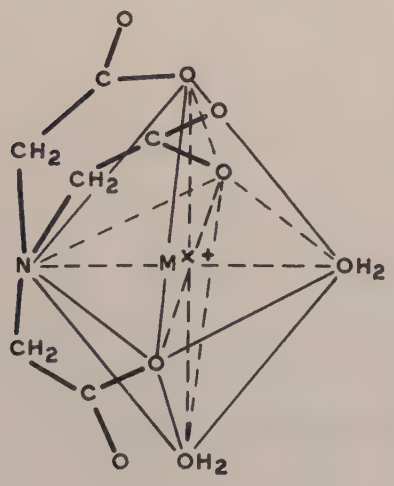
Les configurations spatiales des complexes MY^{x-4} où l'EDTA est hexacoordonné d'une part, et celles des complexes $MY(H_2O)^{x-4}$ et $MHY(H_2O)^{x-3}$ où l'EDTA est pentacoordonné d'autre part, sont représentées ci-dessous :

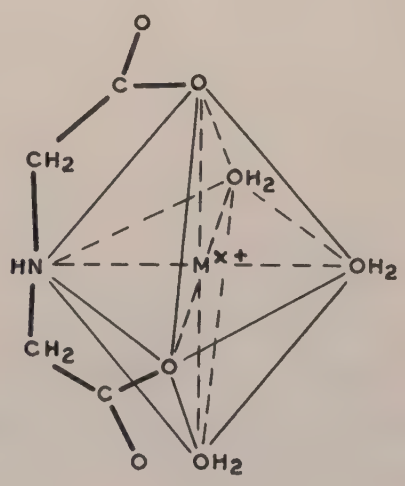


Les complexes des ions Pt^{2+} et Pd^{2+} avec l'EDTA auraient une configuration plane carrée, deux groupements CH_2COO^- étant alors libres (13). Soulignons enfin, que divers auteurs ont mis en évidence de nombreux équilibres d'hydrolyse et de dimérisation de complexes métalliques hydratés, notamment avec les ions Fe^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+} et Zr^{4+} (9, 42, 43, 89).

Les complexes métalliques 1:1 du NTA ont, le plus souvent, une conformation octaédrique, mais aussi tétraédrique, notamment avec les ions Cu^{2+} et Pb^{2+}. Dans le premier cas, deux sites sont alors occupés par des molécules d'eau.

L'ADA, quant à lui, est généralement tricoordonné au cation métallique et forme des complexes 1:1 de configuration tétraédrique ou octaédrique, avec respectivement une et quatre molécules d'eau (99). Les complexes 1:1 avec les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} auraient cependant une configuration carrée (19). Les configurations des complexes octaédriques $MZ(H_2O)_2^{x-3}$ et $MX(H_2O)_3^{x-2}$ du NTA et de l'ADA sont représentées ci-dessous :





Les complexes des acides APC avec les cations métalliques monovalents sont peu connus. On sait toutefois que les ions Li^+ et Na^+ donnent des complexes peu stables avec l'EDTA (10, 61). Les complexes argentiques ont

été très peu étudiés ; les seuls complexes connus jusqu'à ce jour sont les complexes Ag HY^{2-} et Ag Y^{3-} de l'EDTA (7, 99).

La plupart des configurations que nous venons de présenter sont déduites de mesures électrochimiques et ne peuvent donc être considérées comme établies avec certitude. Les molécules d'eau sont, le plus souvent, introduites pour satisfaire le degré de coordination des ions métalliques.

Nous avons rassemblé, dans le tableau I, les pk de dissociation d'un certain nombre de complexes 1:1 et 1:2 des acides étudiés. La stabilité des complexes métalliques 1:1 décroît dans l'ordre EDTA, NTA, ADA, en même temps que diminue le nombre de ligands susceptibles de se lier aux cations (7). Il existe une corrélation entre le pk d'un complexe et le potentiel attractif électrostatique du cation métallique ; en effet, le pk est d'autant plus élevé que le rapport de la charge au rayon ionique q/r est plus grand (92).

Des mesures microcalorimétriques réalisées par STAVELEY et ses collaborateurs (23, 36, 52, 98) d'une part, et par ANDEREGG (3, 4) d'autre part, ont permis de déterminer les enthalpies ΔH_f et les entropies ΔS_f de formation d'un certain nombre de complexes métalliques des acides APC.

Les valeurs de ΔH_f sont peu élevées pour les complexes de l'EDTA, sauf pour ceux des ions Pb^{2+} et Cu^{2+}, et sont presque toujours très faibles pour les complexes du NTA et de l'ADA. Pour la plupart des complexes métalliques des acides APC, la contribution du terme entropique $-T\Delta S_f$ l'emporte largement sur celle du terme enthalpique ΔH_f. Il a été montré que la relation suivante :

$$\Delta S_f = - \Delta S_{hyd}(M) + \text{constante}$$

	pK_1	pK_2	$pK_2 - pK_1$	pK_1	pK_2	$pK_2 - pK_1$	pK_1	pK_2	$pK_2 - pK_1$	pK_1	pK_2	$pK_2 - pK_1$
	Ca^{2+}			Co^{2+}			Fe^{2+}			Fe^{3+}		
ADA	2,6	4,7	2,1	6,95	12,3	5,35		10,1		non mesurés		
NTA	8,2	11,6	2,4	10,4	13,9	3,5	8,85	non mesuré		15,9	24,4	8,5
EDTA	10,6			16,1			14,35			25,1		
	pK_1	pK_2	$pK_2 - pK_1$	pK_1	pK_2	$pK_2 - pK_1$	pK_1	pK_2	$pK_2 - pK_1$	pK_1	pK_2	$pK_2 - pK_1$
	Cu^{2+}			Zn^{2+}			Cd^{2+}			La^{3+}		
ADA	10,55	16,20	5,65	7,05	12,15	5,10	5,35	9,55	4,20	5,60	9,7	
NTA	12,95	17,40	4,45	10,65	14,25	3,6	9,85	14,65	4,80	10,45	non mesuré	
EDTA	18,8			16,5			16,5			15,35		

TABLEAU I

K_1 et K_2 sont les constantes de dissociation totale des complexes 1:1 et 1:2. Leurs valeurs ont été obtenues pour $t = 20°C$ et $\mu = 0.1$

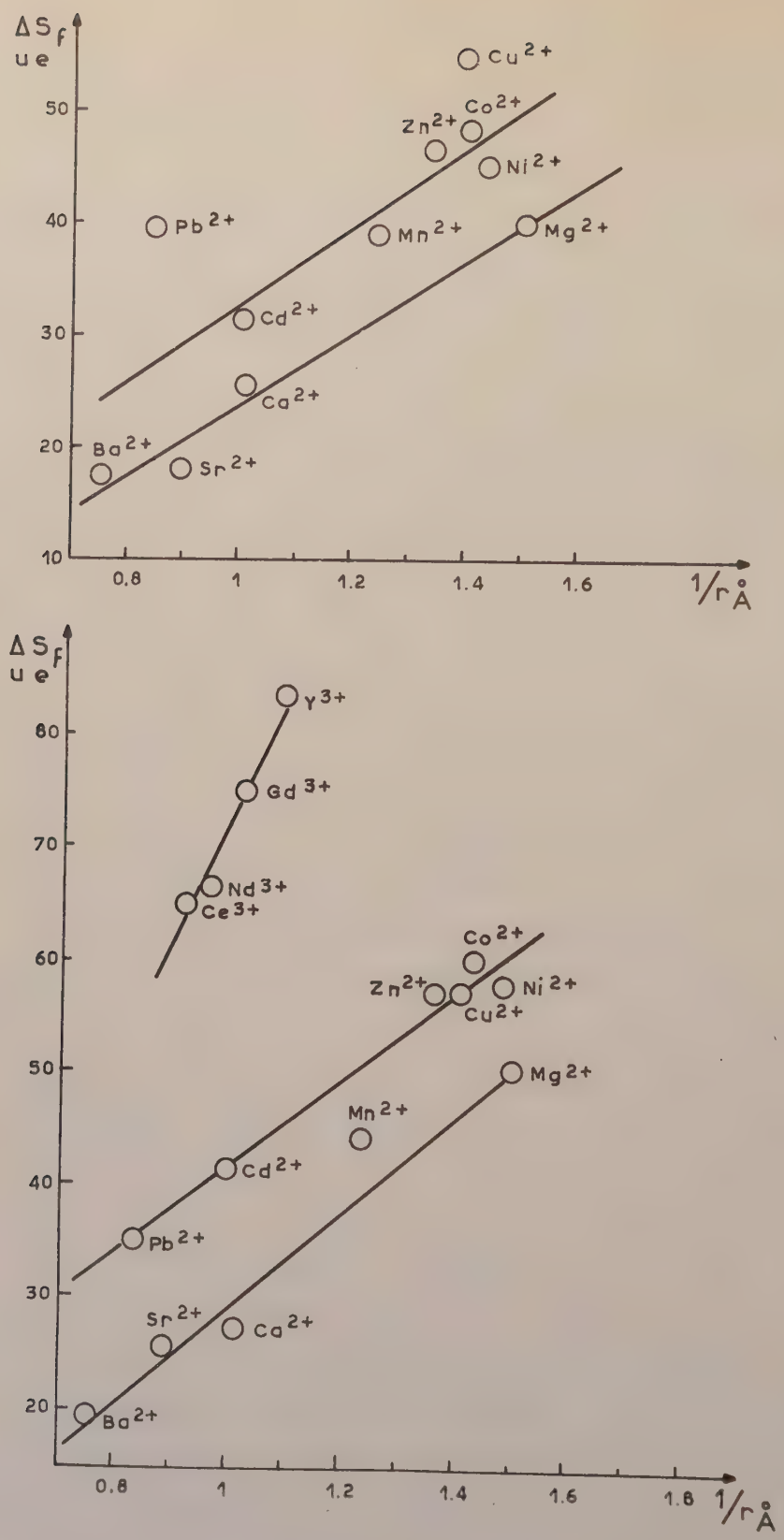


FIGURE 1 : Variation de l'entropie de complexation ΔS_f en fonction de l'inverse du rayon ionique 1/r. En haut : complexes métalliques du NTA - En bas : complexes métalliques de l'EDTA.

où $\Delta S_{hyd}(M)$ est l'entropie d'hydratation de l'ion métallique, est vérifiée, en première approximation, pour tous les complexes (59). La valeur du terme constant ne dépend que de la nature du complexon.

Il est bien connu que $\Delta S_{hyd.}(M)$ varie proportionnellement au rapport q/r pour toute série d'ions métalliques ayant même structure électronique périphérique. Par conséquent ΔS_f doit varier linéairement avec le rapport q/r. C'est ce qui est effectivement observé pour les complexes du NTA et de l'EDTA avec les cations alcalinoterreux et avec la plupart des cations divalents des métaux de transition, ainsi qu'on peut le constater sur la figure 1. Pour certains d'entre eux, cependant, le point représentant ΔS_f est situé en dehors de la droite expérimentale. Cela peut provenir d'une modification de la configuration du complexe ou d'un degré d'hydratation particulier du cation métallique (4).

Il apparaît donc que la connaissance des grandeurs thermodynamiques relatives à la formation des complexes des acides APC peut apporter des renseignements sur la configuration de ces derniers. Il faut toutefois ne pas perdre de vue que l'interprétation reste très qualitative et ne peut être faite que par comparaison dans une série de complexes.

Les études par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire en solution aqueuse, concernent uniquement quelques complexes métalliques de l'EDTA (61, 83).

Les spectres infrarouges de solutions de sels métalliques et d'EDTA, à divers pH, ont été enregistrés seulement dans la région d'absorption des groupements carboxyliques, entre 1500 et 1800 cm^{-1}. SAWYER et TACKETT (83)

ont essayé, à partir de l'étude des intensités relatives des pics attribuables aux vibrations $\nu C{=}O$ et $\nu_a COO^-$ de déterminer le nombre de groupements carboxyliques liés au cation métallique. Toutefois, les bandes observées sont larges et leurs coefficients d'absorption respectifs peuvent être difficilement estimés. Pour ces raisons, les conclusions de ces auteurs, relatives à la configuration des complexes métalliques, nous semblent hâtives et doivent être considérées avec prudence.

Les études par résonance magnétique nucléaire n'apportent pas de résultats particulièrement nouveaux (61) ; elles permettent cependant d'estimer le pk de dissociation des complexes étudiés.

2°) Complexes 1:2

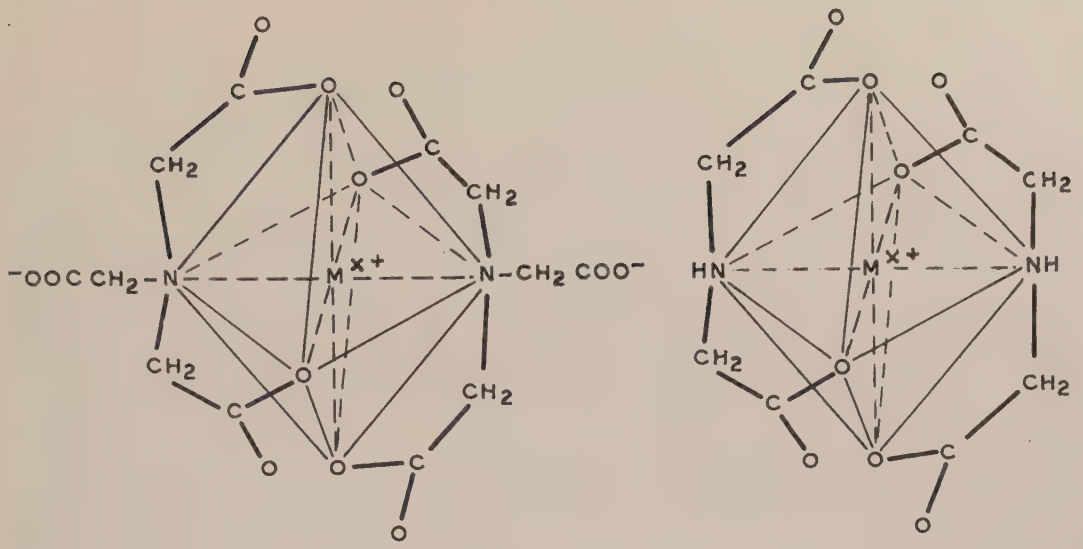
La formation d'un complexe 1:1 est généralement accompagnée de celle d'un complexe 1:2 dans le cas de l'ADA et du NTA. Il ne semble pas que l'EDTA soit susceptible de donner de tels complexes.

Les complexes 1:2 du NTA de formule MZ_2^{x-6} seraient tous hexacoordonnés et auraient une configuration octaédrique (4).

Les complexes 1:2 de l'ADA de formule MX_2^{x-4} seraient, le plus souvent, hexacoordonnés, mais aussi tétracoordonnés, suivant la nature du cation métallique (16).

Les configurations des complexes hexacoordonnés MZ_2^{x-6} et MX_2^{x-4} seraient les suivantes (voir page ci-contre).

La différence de stabilité entre les complexes 1:1 et 1:2 est généralement plus grande pour l'ADA que pour



le NTA, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau I. En effet, lors de la formation d'un complexe 1:2 à partir d'un complexe 1:1, il y a simplement substitution d'une molécule d'ADA à trois molécules d'eau, tandis que la fixation d'une nouvelle molécule de NTA provoque la rupture d'une liaison entre le cation métallique et un groupement carboxylique.

B. ETAT SOLIDE

De tous les complexes des acides APC, les complexes métalliques de l'EDTA sont ceux dont la structure cristalline a fait l'objet du plus grand nombre d'études, par spectroscopie infrarouge et surtout par diffraction des rayons X.

1°) Etudes spectroscopiques

Les principaux travaux par spectroscopie infrarouge sur les complexes métalliques de l'EDTA, sont dûs à BUSCH (12, 66), SAWYER (80 à 85), SIEVERS (92), KIRSCHNER (54) et leurs collaborateurs. Ils ont tous tenté

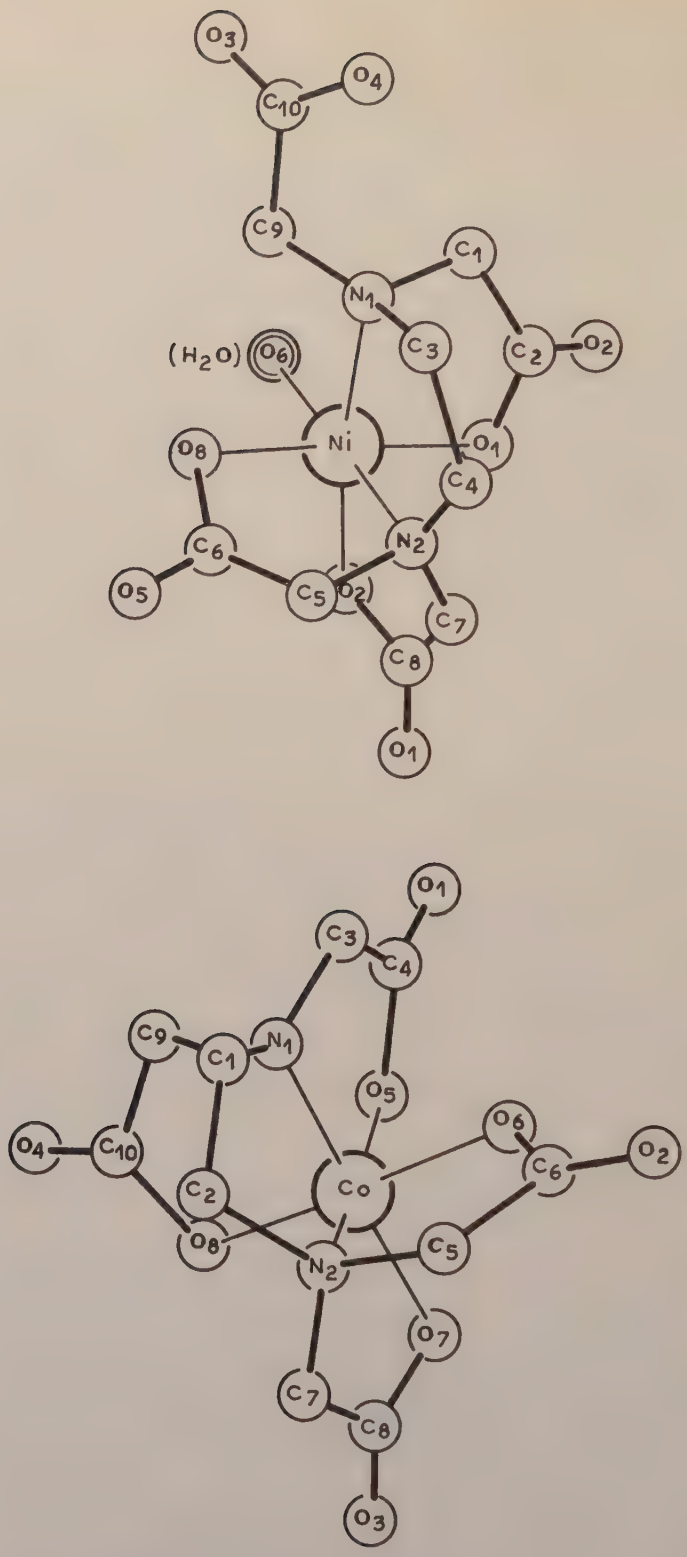


FIGURE 2 : Configuration de complexes métalliques de l'EDTA. En haut : Complexe $NiH_2Y.H_2O$ - En bas : complexe CoY^-.

d'établir la configuration spatiale de ces complexes, ainsi que le degré de covalence des liaisons oxygène-métal O-M. Ces auteurs ont en général limité leur étude à l'analyse de la région des groupements carboxyliques. Pour la plupart des complexes étudiés, la vibration $\nu_a COO^-$ donne naissance à une bande unique, large et intense, entre 1590 et 1660 cm^{-1}, et présentant parfois un ou deux épaulements. Quoique les fréquences les plus élevées correspondent généralement aux complexes les plus stables en solution aqueuse, il n'existe aucune relation entre le pk de dissociation du complexe et la fréquence $\nu_a COO^-$.

De la présence d'une seule bande fine vers 1605 cm^{-1} sur le spectre du complexe $CuYNa_2$, KIRSCHNER en a déduit que les six ligands de l'EDTA devaient être identiquement coordonnés à l'ion Cu^{2+}. D'un autre côté, SAWYER a invoqué la possibilité de plusieurs types de liaisons O-M, par suite de la présence de sous-maximums sur les spectres de certains complexes. De telles interprétations nous semblent pour le moins hâtives pour les raisons invoquées plus haut. Les résultats des spectres infrarouges doivent donc être considérés avec beaucoup de prudence.

2°) Etudes cristallographiques

Depuis peu de temps, un grand nombre de structures cristallines de complexes métalliques de l'EDTA a été établi par diffraction des rayons X, essentiellement par HOARD et ses collaborateurs (49, 50, 56, 65, 77, 93, 109). Ces structures confirment le plus souvent les configurations spatiales proposées pour les ions complexes en solution, à partir de diverses études électrochimiques.

Les configurations spatiales d'un certain nombre d'ions complexes, déduites des structures cristallines, sont représentées sur les figures 2 et 3.

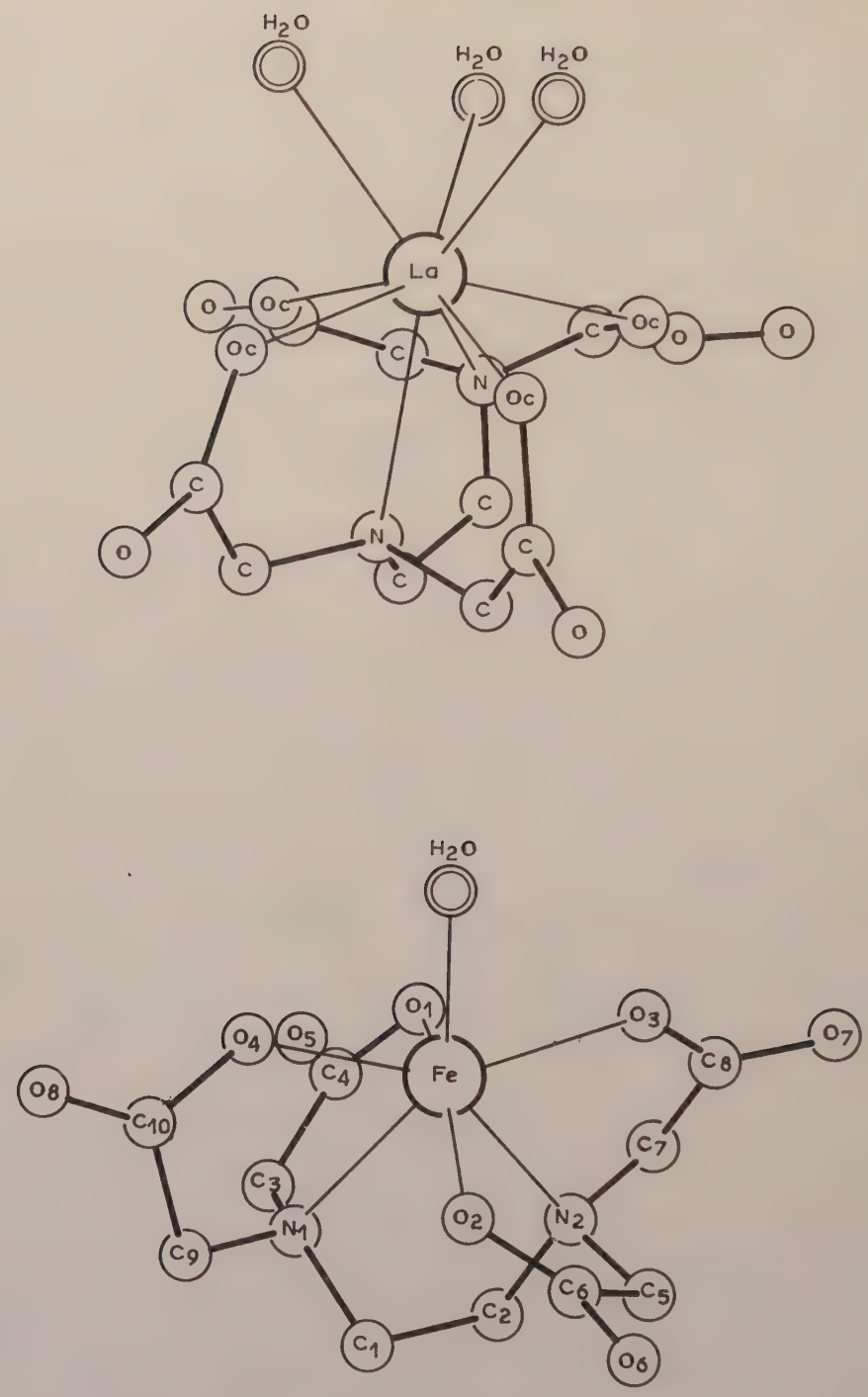


FIGURE 3 : Configuration de complexes métalliques de l'EDTA. En haut : complexe $La(H_2O)_3Y^-$ - En bas : complexe $Fe(H_2O)Y^-$

Les configurations des complexes CoY^- et $Ni(H_2O)H_2Y$ dans les sels complexes (Rb^+ ou NH_4^+)(CoY^-).$2H_2O$ (109) et $NiH_2Y.2H_2O$ (93) sont toutes deux octaédriques. L'EDTA est hexacoordonné à l'ion Co^{3+} et pentacoordonné à l'ion Ni^{2+} ; dans ce dernier cas, l'un des ligands est un groupement acide COOH ce qui, à notre connaissance, n'avait pas été envisagé jusqu'alors pour aucun complexe métallique.

Les structures des ions complexes $Fe(H_2O)Y^-$, $Mn(H_2O)HY^-$, $La(H_2O)_3Y^-$ et $La(H_2O)_4HY$ dans les sels complexes $Li[Fe(H_2O)Y].2H_2O$, $Rb[Fe(H_2O)Y].H_2O$ (53), le complexe acide $Mn(H_2O)_4[Mn(H_2O)HY]_2.4H_2O$ (69) et les sels complexes $K[La(H_2O)_3Y].5H_2O$ et $[La(H_2O)_4HY].3H_2O$ (39, 40) sont particulièrement intéressantes, car elles montrent la possibilité d'un degré de coordination supérieur à six pour le cation métallique.

C'est ainsi que les six ligands de l'EDTA sont liés aux ions Fe^{3+} et Mn^{2+}, heptacoordonnés, le septième site étant occupé par une molécule d'eau. Il en va de même pour les complexes $La(H_2O)_4HY$ et $La(H_2O)_3Y^-$ où 4 et 3 molécules d'eau sont coordonnées au cation La^{3+}.

Pour les complexes $Fe(H_2O)HY$, $Cr(H_2O)HY$ et $Ga(H_2O)HY$, tous isomorphes, l'EDTA est pentacoordonné au cation et possède un groupement COOH libre ; le sixième site est occupé par une molécule d'eau (56).

La confrontation des résultats obtenus à partir des structures cristallines avec ceux déduits de l'étude spectroscopique et des diverses mesures électrochimiques, se révèle être du plus grand intérêt. Pour tous les complexes étudiés, nous désignerons par $O_{interne}$ et $O_{externe}$, en abrégé, O_i et O_e, les atomes d'oxygène respectivement liés et non liés au cation métallique. Les valeurs

moyennes des distances C-O_i et C-O_e, pour les divers complexes étudiés, sont rassemblées dans le tableau II.

Ion complexe / distances en Å	CoY^-	$Ni(H_2O)H_2Y$	$Fe(H_2O)Y^-$	$Mn(H_2O)$ HY	$La(H_2O)_3Y^-$
C-O_i	$1,30\pm0,02$	$1,26\pm0,03$	$1,27\pm0,01$	$1,265\pm0,015$	$1,26\pm0,01$
C-O_e	$1,22\pm0,02$	$1,22\pm0,01$	$1,22\pm0,02$	$1,25\pm0,01$	$1,25\pm0,01$

- TABLEAU II -

Lorsque les groupements carboxyliques sont de type ionique, les distances C-O_i et C-O_e sont toutes deux voisines de 1,25 Å ; elles correspondent en général à des complexes peu stables en solution aqueuse. C'est notamment le cas du complexe $Mn(H_2O)HY$ dont le pk de dissociation est voisin de 6,9 (87). La bande d'absorption $\nu_a COO^-$ située à $1600cm^{-1}$ est également en faveur d'une liaison O-Mn de type ionique (92).

Par contre, lorsque les groupements carboxyliques sont fortement coordonnés au cation métallique, les distances C-O_i et C-O_e deviennent nettement différentes. A la limite, elles tendent vers 1,30 Å pour C-O_i et 1,20 Å pour C-O_e, valeurs caractéristiques des liaisons C-O et C=O des groupements COOH. Le meilleur exemple est constitué par le complexe CoY^- :

- Les distances moyennes C-O_i et C-O_e de 1,30 Å et 1,22 Å montrent que les liaisons Co-O sont très fortes

et de type covalent.

- Le spectre infrarouge du complexe Na CoY.$2H_2O$, qui présente une bande unique $\nu_a COO^-$ vers 1650 cm^{-1}, est aussi en faveur d'une liaison O-Co fortement covalente (66).

L'ensemble de ces résultats est en accord avec l'extraordinaire stabilité du complexe CoY^-, dont le pk de dissociation, en solution aqueuse, est voisin de 36 (42).

-=-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE II

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE QUELQUES ACIDES AMINOPOLYCARBOXYLIQUES ET DE LEURS SELS A L'ETAT CRISTALLIN

-=-=-=-=-

La glycine, ainsi que plusieurs autres acides aminés et la bétaïne, ont fait l'objet de quelques études par spectroscopie infrarouge (34, 76, 105). Il est maintenant bien établi que ces composés existent, en solution aqueuse et à l'état cristallin, sous forme d'ions bipolaires dont les formules sont les suivantes :

$NH_3^+ - CH_2COO^-$ — glycine

$(CH_3)_3 N^+-CH_2COO^-$ — bétaïne

Les acides aminés N-substitués comme la N-méthylglycine et la N-diméthylglycine par contre, n'ont guère attiré l'attention des chercheurs. On sait cependant que tous deux existent en solution aqueuse, sous la forme d'ions bipolaires, dont les formules sont les suivantes (57) :

$CH_3NH_2^+-CH_2COO^-$ — N-méthylglycine

$(CH_3)_2NH^+-CH_2COO^-$ — N-diméthylglycine

Il semblerait qu'il en soit de même à l'état solide. La grande analogie de ces acides, avec les acides APC qui, comme eux possèdent des groupements aminés secondaire et tertiaire ainsi que des groupements carboxyliques ionisés

en solution aqueuse, explique l'intérêt que nous avons porté à leur étude. L'interprétation de leur spectre infrarouge est certainement plus simple que celle des acides APC étudiés par suite :

1° - du nombre moins élevé de vibrations fondamentales

2° - des études antérieures de la glycine et de la bétaïne.

C'est pourquoi nous présentons ici l'étude des spectres infrarouges de la N-méthylglycine et de la N-diméthylglycine avant celle des acides ADA, EDTA et NTA. L'attribution complète des bandes d'absorption infrarouge de ces composés se révèle être longue et très ardue, et ne présente que peu d'intérêt dans le cadre de notre étude. En conséquence, seule l'attribution des vibrations des groupements aminés NH_2^+, NH^+ ou NH et des groupements carboxyliques COOH et COO^- a retenu notre attention.

I - N-METHYLGLYCINE et N-DIMETHYLGLYCINE

Les quelques études spectroscopiques de la N-méthylglycine et de la N-diméthylglycine, antérieures à notre travail, sont très incomplètes. LEIFER et LIPPINCOTT (64) ont donné les fréquences des bandes d'absorption de ces acides dans des pastilles de bromure de potassium. KIRSCHENBAUM (57) a présenté les spectres de ces composés en solution aqueuse, en fonction du pH, entre 900 cm^{-1} et 1500 cm^{-1}, sans attribuer les bandes observées. WATSON (108) enfin, a proposé une interprétation des vibrations de déformation des groupements méthyl.

Les spectres infrarouges des ions $CH_3NH\ CH_2COO^-$, $CH_3NH_2^+\ CH_2COO^-$, $CH_3NH_2^+\ CH_2COOH$ pour la N-méthylglycine, $(CH_3)_2N\ CH_2COO^-$, $(CH_3)_2NH^+CH_2COO^-$ et $(CH_3)_2NH^+CH_2\ COOH$ pour

la N-diméthylglycine, ainsi que ceux des dérivés deutériés $CH_3ND\ CH_2COO^-$, $CH_3ND_2^+\ CH_2COO^-$ et $(CH_3)_2ND^+\ CH_2COO^-$ sont représentés sur les figures 1, 2, 3 et 4.

Les fréquences des bandes observées et leur attribution sont rassemblées dans les tableaux I, II et III de l'appendice.

A. SELS DE SODIUM

Sur le spectre du sel de sodium de la N-méthylglycine, la bande très fine à 3291 cm^{-1} qui se déplace à 2438 cm^{-1} sur le spectre du sel deutérié, est due à la vibration ν NH. Cette fréquence est voisine de celle des amines secondaires aliphatiques (6, 14).

Parmi les bandes fines et peu intenses réparties en deux groupes de part et d'autre de 2900 cm^{-1}, les bandes situées au-dessus de 2900 cm^{-1} peuvent être attribuées aux groupements CH_2 par analogie avec le glycinate de sodium (34, 104). Le doublet, constitué par les bandes de plus basse fréquence, est observé sur les spectres de nombreux composés contenant le groupement N CH_3 (35). Nous l'attribuons aux vibrations $\nu_s CH_3$ et $2\,\delta_s CH_3$ en résonance de FERMI.

Région de 2000 à 250 cm^{-1}

Les bandes des vibrations $\nu_a COO^-$ et $\nu_s COO^-$ sont identifiées à 1586 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} pour le N-méthylglycinate de sodium, à 1600 cm^{-1} et 1419 cm^{-1} pour le N-diméthylglycinate de sodium. Ce sont les bandes les plus intenses des spectres.

La bande à 1409 cm^{-1} du sel de sodium de la N-méthylglycine disparaît après deutériation et doit être attribuée principalement à la vibration δ NH. Le fait que les intensités relatives des bandes entre 1500 et 1400 cm^{-1}

varient considérablement après la deutériation indique que la vibration δ NH est probablement couplée avec quelques autres vibrations. La vibration δ ND pourrait correspondre à la bande située à 1100 cm^{-1} sur le spectre du sel deutérié. La vibration γ NH correspond à la bande intense à 842 cm^{-1}, qui se déplace à 662 cm^{-1} sur le spectre du sel deutérié.

Par analogie avec le glycinate de sodium, nous attribuons la bande fine et intense à 1302 cm^{-1} pour le N-méthylglycinate et à 1322 cm^{-1} pour le N-diméthylglycinate à la vibration w CH_2 ; de même, nous assignons la bande fine à 1446 cm^{-1} pour les deux sels, à la vibration δCH_2 (34).

Par analogie avec les composés du type CH_3-NH-R, on peut penser que les absorptions à 1486 cm^{-1} et 1468 cm^{-1} du N-méthylglycinate de sodium sont dues aux vibrations $\delta_d CH_3$ (76, 108) ; par contre, la vibration $\delta_s CH_3$, attendue entre 1400 et 1430 cm^{-1} n'est pas identifiée. Elle

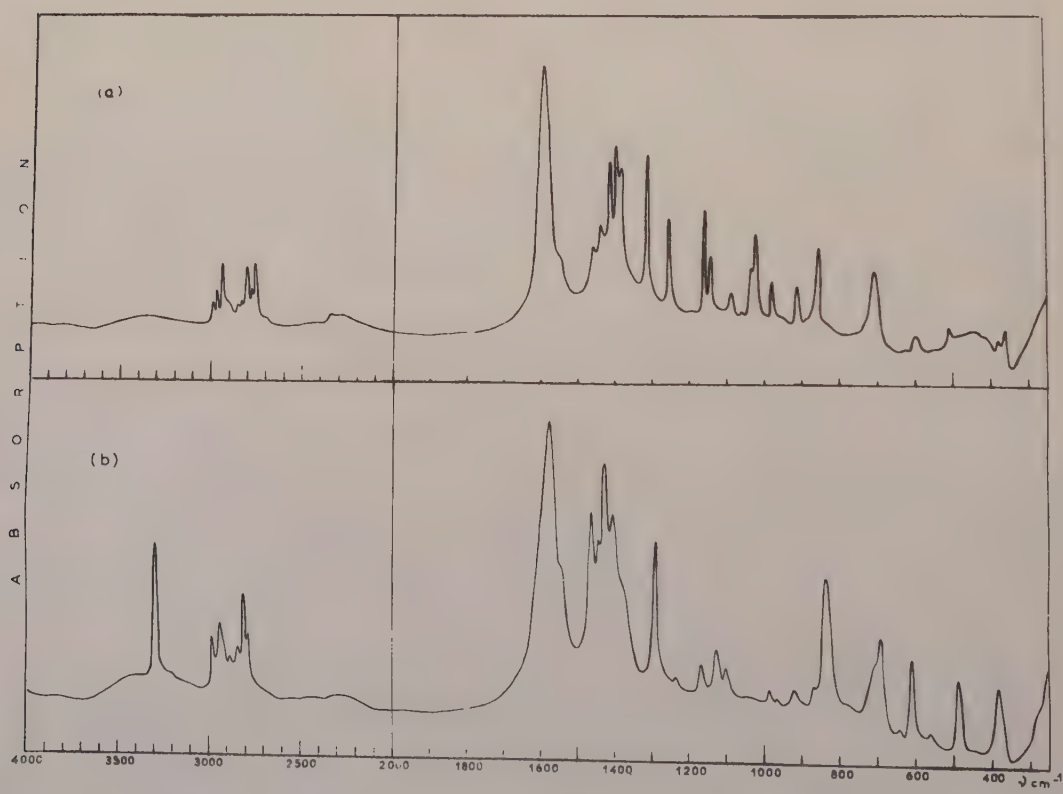


FIGURE 1 : Spectres infrarouges de sels de sodium (a) de la N-méthylglycine et (b) de la N-diméthylglycine.

est probablement responsable de la bande forte vers 1402 cm^{-1} sur le spectre du N-diméthylglycinate de sodium.

Nous avons également attribué (28) les bandes des vibrations de déformation δCOO^-, $w\ COO^-$, $\rho\ COO^-$ et $\delta\ N_{CC'}$, dont les fréquences sont très voisines des bandes correspondantes du glycinate de sodium.

B. ACIDES

Région de 4000 à 1800 cm^{-1}

Sur le spectre de la N-méthylglycine, le massif d'absorption, très large et très intense entre 2200 et 3100 cm^{-1} doit être attribué aux vibrations de valence du groupement NH_2^+. Il se compose de trois groupes de bandes vers 3000, 2680 et 2430 cm^{-1}. Après la deutériation, il est remplacé par un autre massif dont la structure est différente et dont les bandes les plus intenses sont observées vers 2290, 2050 et 1910 cm^{-1}. L'étude détaillée du spectre de l'acide partiellement deutérié nous a permis d'attribuer la bande de plus haute fréquence à la vibration $\nu_a NH_2^+$; les deux autres bandes résultent d'une interaction de résonance de Fermi entre la vibration $\nu_s\ NH_2^+$ et une combinaison qui ne peut être spécifiée (71). Les nombreux sous-maximums du massif NH_2^+ correspondraient à des combinaisons, renforcées par l'interaction avec les vibrations fondamentales, phénomène bien connu pour tous les composés possédant des liaisons hydrogène fortes (24, 34).

Le spectre de la N-diméthylglycine présente également un massif très large, avec plusieurs sous-maximums ; centré vers 2525 cm^{-1}, il se déplace vers 1970 cm^{-1} après deutériation : nous l'attribuons à la vibration $\nu\ NH.^+$

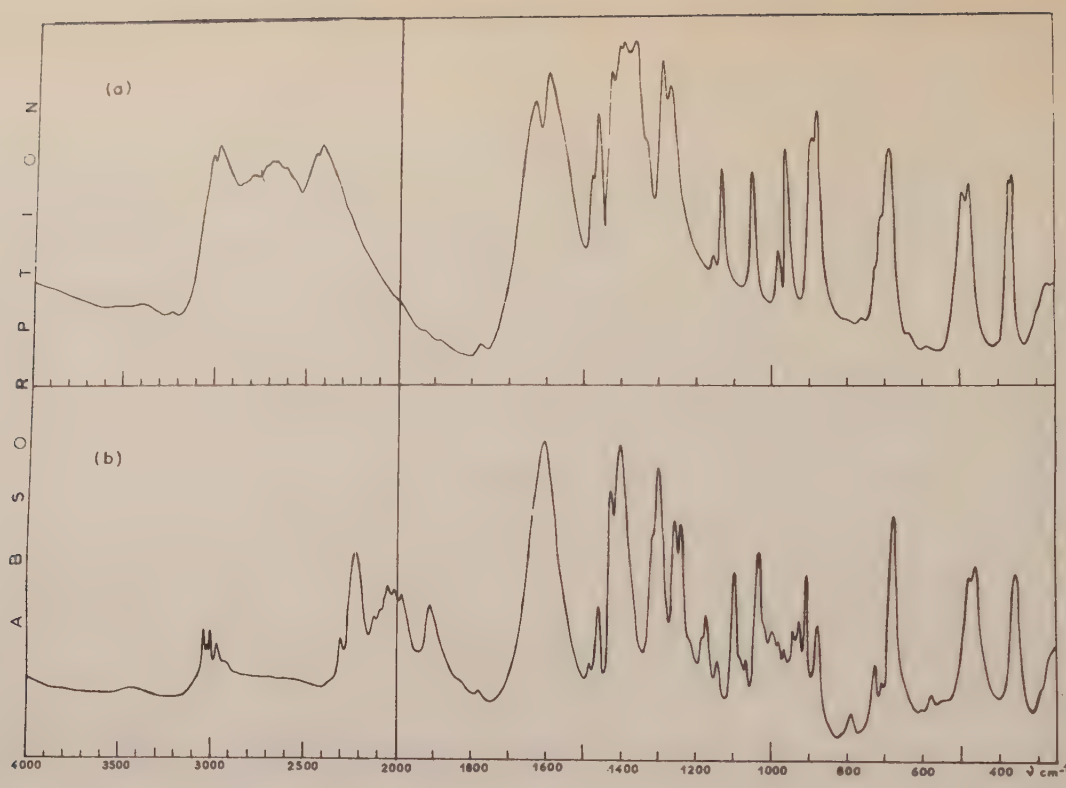


FIGURE 2 : Spectres infrarouges (a) de la N-méthylglycine et (b) du dérivé deutérié.

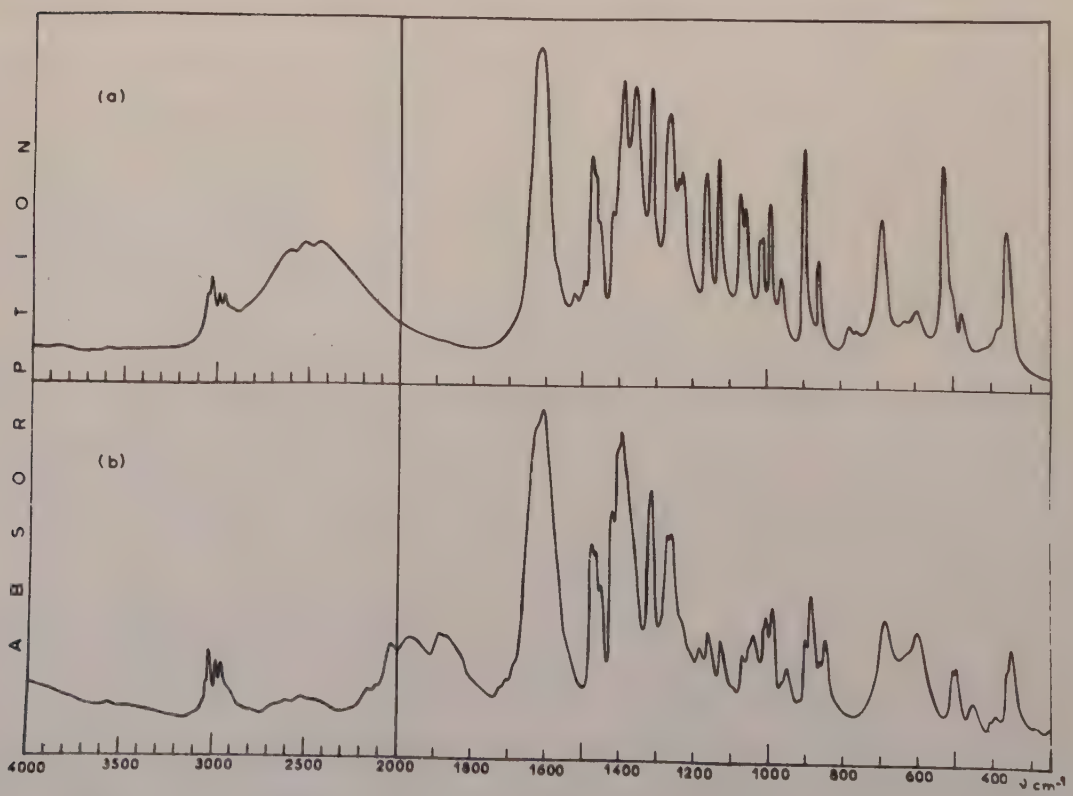


FIGURE 3 : Spectres infrarouges (a) de la N-diméthylglycine et (b) du dérivé deutérié.

Les vibrations des groupements CH_2 et CH_3 sont responsables des bandes fines vers 3000 cm^{-1}. Sur le spectre de la N-méthylglycine, elles sont masquées par le massif du groupement NH_2^+ et n'apparaissent qu'après deutériation. Les fréquences νCH_2 des acides sont très supérieures à celles des sels de sodium. Ce phénomène est habituellement observé lorsque l'atome d'azote est protoné (35).

Région de 1800 à 1350 cm^{-1}

Les bandes très intenses à 1646 cm^{-1} et 1366 cm^{-1} de la N-méthylglycine disparaissent après la deutériation et peuvent être attribuées respectivement aux vibrations δNH_2^+ et wNH_2^+. Remarquons que la fréquence δNH_2^+ est très supérieure à la fréquence habituellement observée pour cette vibration (26). Pour la N-diméthylglycine, la bande à 1369 cm^{-1} qui se déplace à 1040 cm^{-1} après deutériation, correspond à la vibration δNH^+.

Les bandes très intenses à 1607 cm^{-1} et 1405 cm^{-1} pour la N-méthylglycine et, à 1619 cm^{-1} et 1392 cm^{-1} pour la N-diméthylglycine sont dues aux vibrations $\nu_a COO^-$ et $\nu_s COO^-$. Enfin, quelques autres bandes sont attribuées, par comparaison avec la bétaïne (76), aux vibrations de déformation δCH_2, $\delta_d CH_2$ et $\delta_s CH_3$.

Région de 1350 à 250 cm^{-1}

L'interprétation de cette région du spectre est très difficile par suite du très grand nombre de bandes qui y sont attendues et dont beaucoup proviennent probablement de vibrations couplées. Pour la N-méthylglycine, seule la vibration de balancement ρNH_2^+ est identifiée à 902 cm^{-1}. C'est une bande forte qui se déplace à 731 cm^{-1} après la

deutériation et dont la position est voisine de la fréquence moyenne des amines secondaires protonées (26, 35).

L'étude des liaisons hydrogène entre les groupements aminés protonés et les groupements COO^-, dans la série : glycine, N-méthylglycine et N-diméthylglycine est particulièrement intéressante. La fréquence moyenne de la vibration νNH^+ diminue de la glycine à la N-diméthylglycine. Le déplacement relatif $\frac{\Delta\nu}{\nu_o}$ * de la fréquence νNH^+ est de 0,12 pour la glycine, 0,15 pour la N-méthylglycine et 0,22 pour la N-diméthylglycine. La fréquence $\nu_a COO^-$ augmente dans le même ordre : 1590 cm^{-1} pour la glycine, 1607 cm^{-1} pour la N-méthylglycine et 1619 cm^{-1} pour la N-diméthylglycine. L'augmentation de la force des liaisons hydrogène de la glycine à la N-diméthylglycine, pourrait s'expliquer par une localisation croissante de la charge positive dans le groupement aminé protoné. Un phénomène analogue a été observé avec les chlorhydrates d'amines (24).

C. CHLORHYDRATES

Les spectres des chlorhydrates des deux acides sont caractérisés par un massif très large entre 2000 et 3000 cm^{-1}, résultant de la superposition de la vibration νOH et des vibrations de valence des groupements NH^+ et NH_2^+. De tels massifs sont présents sur les spectres des chlorhydrates de nombreux acides aminés et ont été attribués

---

* Dans cette expression, ν_o représente la valeur moyenne de la fréquence νNH du groupement NH_3^+ libre du tétraphénylborate de cyclohexylammonium ; ν est la fréquence du centre des massifs d'absorption NH_3^+, NH_2^+ et NH^+ des composés considérés.

à la vibration ν OH (104). Les nombreux sous-maximums doivent être attribués à des combinaisons (47).

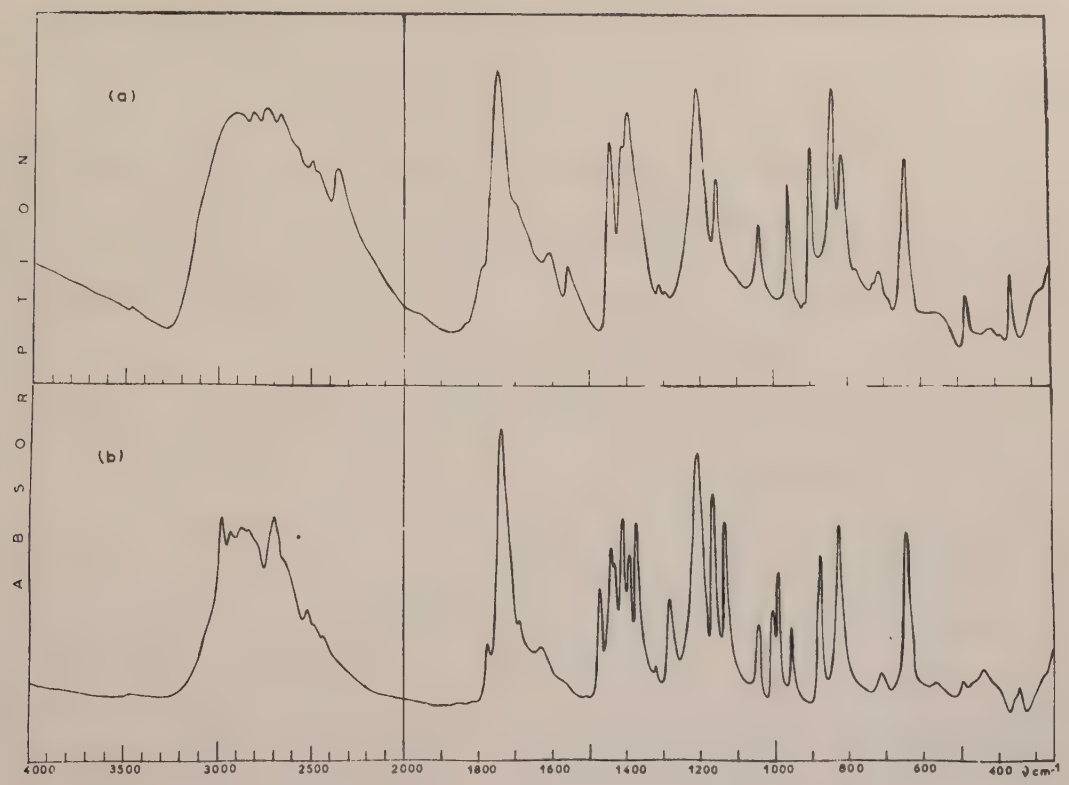


FIGURE 4 : Spectres infrarouges des chlorhydrates (a) de la N-diméthylglycine et (b) de la N-méthylglycine.

La vibration ν C=O est responsable de la bande très forte vers 1750 cm^{-1} sur les spectres des deux chlorhydrates. Le groupement aminé protoné exerce sur le groupement carbonyle voisin un effet inductif qui se traduit par une élévation notable de la fréquence ν C=O. La bande assez large vers 1613 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration δ NH_2^+. Les vibrations couplées ν C-O et δ OH ainsi que la vibration γ OH ont des fréquences voisines de celles des chlorhydrates de nombreux acides aminés (100, 34).

II - ACIDE AMINODIACETIQUE

Nous avons enregistré les spectres infrarouges des composés suivants :

- le sel disodique hydraté : $Na_2 [NH(CH_2COO)_2].H_2O$ et le dérivé deutérié $Na_2 [ND(CH_2COO)_2].D_2O$
- le sel diargentique $Ag_2 [NH(CH_2COO)_2]$ et le sel deutérié $Ag_2 [ND(CH_2COO)_2]$
- le sel monosodique : $NaH [NH(CH_2COO)_2]$ et le sel deutérié $NaD [ND(CH_2COO)_2]$
- l'acide $H_2 [NH(CH_2COO)_2]$ et acide deutérié $D_2 [ND(CH_2COO)_2]$
- le chlorhydrate $H_2 [NH(CH_2COO)_2].HCl$ et son dérivé deutérié $D_2 [ND(CH_2COO)_2].DCl$

Un rapprochement du spectre de l'acide ADA et d'un sel acide d'un acide carboxylique nous a paru intéressant. C'est pourquoi nous avons enregistré le spectre de l'oxalate acide de potassium $KH(COO)_2$.

Tous ces spectres sont représentés sur les figures 5, 6, 7 et 8. Les fréquences et les intensités relatives des bandes d'absorption de tous les composés étudiés sont rassemblés dans le tableau IV de l'Appendice. L'attribution des bandes dues aux groupements principaux est proposée dans le tableau I du présent chapitre.

DISCUSSION

Deux types de formules peuvent être proposés pour l'acide aminodiacétique et son sel monosodique, suivant le site de protonation envisagé. Les structures "normales" sont représentées par les formules I et les structures "ions bipolaires" sont représentées par les formules II.

	I	II
Acide	$HOOC\ CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2COOH$	$HOOC\ CH_2\text{-}NH_2^+\text{-}CH_2COO^-$
Sel monosodique	$HOOC\ CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2COO^-$	$^-OOC\ CH_2\text{-}NH_2^+\text{-}CH_2COO^-$

Si les composés étudiés ont une structure normale, on s'attend à trouver sur les spectres infrarouges :

- pour l'acide, les bandes d'absorption du groupement NH, semblables à celles des amines secondaires et les bandes des groupements COOH analogues à celles des acides carboxyliques normaux (11, 44).

- pour le sel monosodique, les bandes des groupements NH ainsi que les bandes caractéristiques des groupements COOH et COO^- associés, telles qu'elles existent dans les sels acides (45).

Par contre, si les composés étudiés ont une structure d'ion bipolaire, on doit observer sur les spectres infrarouges :

- pour l'acide, les bandes d'absorption du groupement NH_2^+, semblables à celles des halogènures d'émines $[R\ R' - NH_2^+]\ X^-$ et les bandes des groupements COOH et COO^-.

- pour le sel monosodique, les bandes des groupements NH_2^+ et COO^-.

Nous avons examiné tout d'abord les spectres des sels disodiques et diargentiques et du chlorhydrate, plus faciles à interpréter puisqu'il n'y a aucune ambiguité sur les sites de protonation de ces composés.

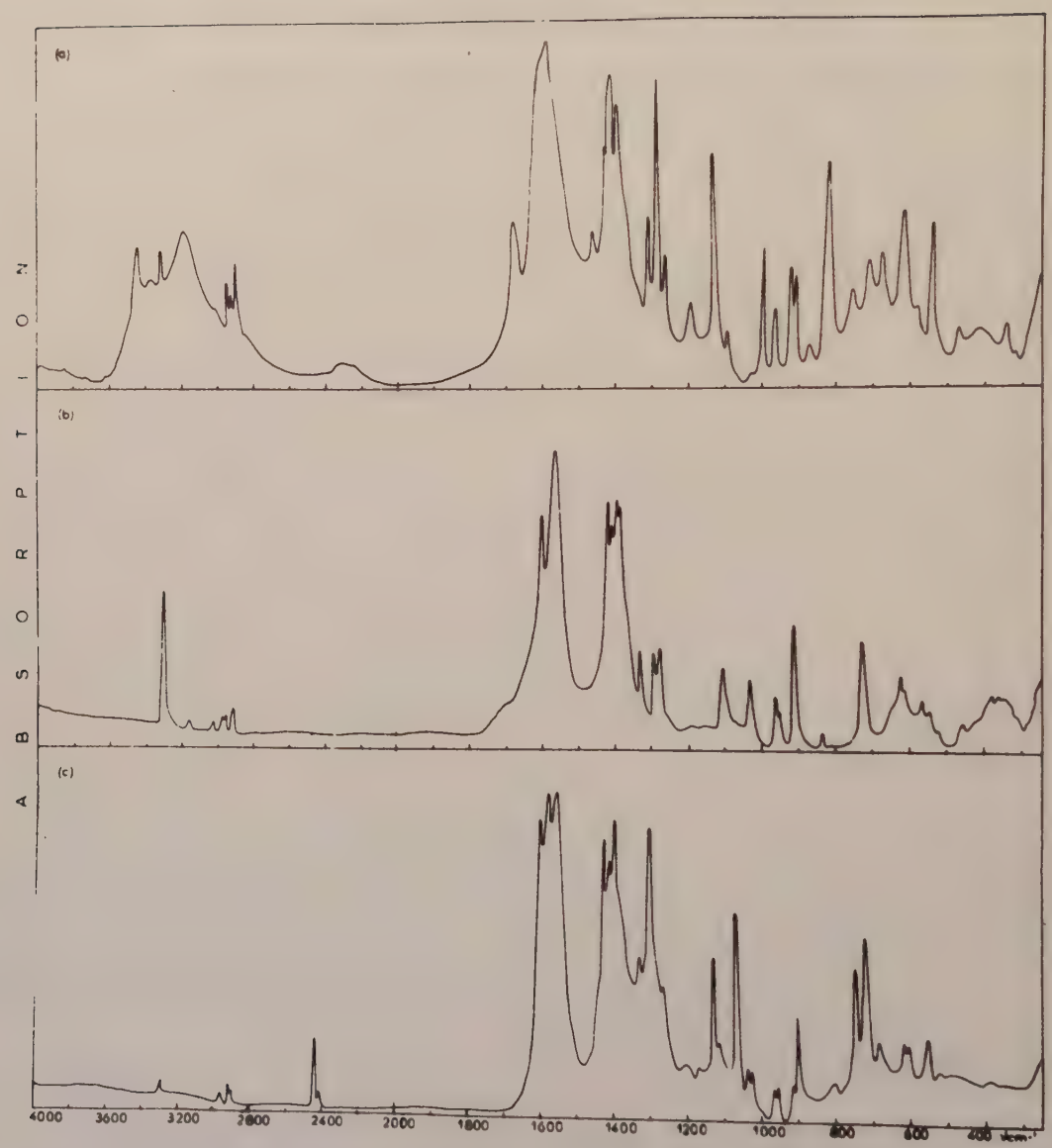


FIGURE 5 : Spectres infrarouges (a) du sel disodique, (b) du sel diargentique et (c) du sel diargentique deutérié de l'acide aminodiacétique.

A. SELS DISODIQUE et DIARGENTIQUE

Région de 4000 à 2000 cm^{-1}

Le spectre du sel disodique hydraté $Na_2[NH(CH_2COO)_2]H_2O$ présente plusieurs bandes dans la région au-dessus de 2000 cm^{-1} ; toutes les bandes larges peuvent être attribuées à l'eau de cristallisation et la bande fine à 3320 cm^{-1}, qui seule persiste, après la déshydratation du sel, à la vibration ν NH. Cette dernière bande apparaît à 3297 cm^{-1} sur le spectre du sel $Ag_2[NH(CH_2COO)_2]$ et se déplace à 2442 cm^{-1} après deutériation. La fréquence ν NH de ces composés est tout à fait comparable aux fréquences ν NH des sels de sodium et d'argent de la N-méthylglycine.

Région de 2000 à 250 cm^{-1}

Au-dessous de 2000 cm^{-1}, les bandes les plus intenses du spectre correspondent aux groupements carboxyliques ionisés. La bande $\nu_a COO^-$ est située vers 1590 cm^{-1} pour le sel disodique et 1565 cm^{-1} pour le sel diargentique.* La bande $\nu_s COO^-$ est située à 1412 cm^{-1} pour le sel de sodium et à 1390 cm^{-1} pour le sel d'argent. L'origine de la bande fine à 1600 cm^{-1}, insensible à la deutériation, sur le spectre du sel argentique, reste à expliquer. Par contre, les bandes des vibrations de déformation δ NH et γ NH ne sont pas identifiées et sont probablement couplées.

B. CHLORHYDRATE

Le spectre du chlorhydrate $H_2X.HCl$ présente un

---

* Le dédoublement de cette bande sur le spectre du sel diargentique deutérié devrait s'expliquer par une résonance de FERMI entre la vibration $\nu_a COO^-$ et une combinaison de fréquence voisine.

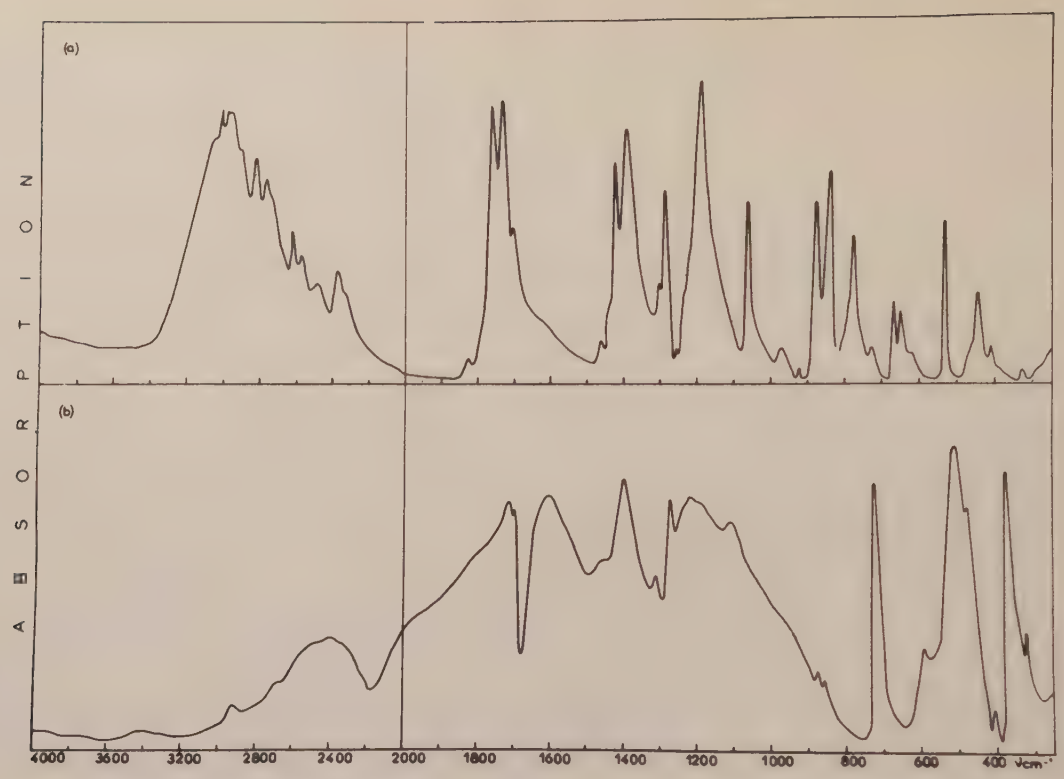


FIGURE 6 : Spectres infrarouges (a) du chlorhydrate de l'ADA et (b) de l'oxalate acide de potassium.

massif très large et intense, centré vers 2970 cm^{-1} provenant de la superposition des bandes des groupements OH et NH_2^+. Il est probable que la très forte absorption, analogue à celle présente sur le spectre d'un acide carboxylique normal tel que l'acide oxalique, est essentiellement due à la vibration ν OH.

Nous avons attribué à la vibration ν C=O, les deux bandes très intenses à 1760 et 1736 cm^{-1}. Les seules autres bandes aisément identifiables vers 1390 et 1196 cm^{-1} appartiennent aux vibrations couplées ν CO et δ OH.

C. SEL MONOSODIQUE

Région de 4000 à 2000 cm^{-1}

Aucune bande fine n'apparaît au-dessus de 3100 cm^{-1}, ce qui semble exclure la présence d'un groupement NH. Un large massif avec plusieurs sous-maximums, d'où émergent deux bandes d'intensité moyenne vers 3045 cm^{-1} et 2805 cm^{-1}, caractérise le spectre du sel monosodique. Il est tentant d'attribuer ces deux bandes qui disparaissent après deutériation aux vibrations $\nu_a NH_2^+$ et $\nu_s NH_2^+$, par analogie avec le composé $(CH_3)_2NH_2^+ I^-$ (35), où ces vibrations $\nu_a NH_2^+$ et $\nu_s NH_2^+$ apparaissent respectivement à 2965 cm^{-1} et 2745 cm^{-1}. Le spectre du sel monosodique deutérié présente deux bandes assez fortes à 2252 cm^{-1} et 2175 cm^{-1} et un épaulement vers 2120 cm^{-1}. La vibration $\nu_a ND_2^+$ pourrait correspondre à la première de ces deux bandes ; la seconde bande ne semble pas être due à la vibration $\nu_s ND_2^+$ car elle est trop voisine de la première, mais à une combinaison. La vibration $\nu_s ND_2^+$ pourrait alors être responsable de l'épaulement observé à 2120 cm^{-1}.

Région de 2000 à 250 cm^{-1}

La bande très intense à 1628 cm^{-1} et la bande double vers 1400 cm^{-1} doivent être attribuées aux vibrations $\nu_a COO^-$ et $\nu_s COO^-$. Des liaisons hydrogène fortes entre groupements COO^- et NH_2^+ peuvent expliquer la valeur particulièrement élevée de la vibration $\nu_a COO^-$. En solution aqueuse, on trouve une bande unique à 1618 cm^{-1} (22, 68).

Quelques bandes se déplacent après la deutériation du sel monosodique. Ainsi, la bande à 1553 cm^{-1}, d'intensité moyenne, se déplace vers 1147 cm^{-1} ; nous l'at-

Chlorhydrate $H_2[NH(CH_2COO)_2].HCl$	Acide $H_2[NH(CH_2COO)_2]$	Sel monosodique $NaH[NH(CH_2COO)_2]$	Sel disodique $Na_2[NH(CH_2COO)_2]$	Attribution
			3510, 3400, 3370	H_2O
			3320	νNH
			3240, 3195	H_2O
3075 (?)	3090	3045		$\nu_a NH_2^+$
2835 (?)	2850	2810		$\nu_s NH_2^+$
2980	2590, 2420			νOH
2780, 2630 2580, 2490, 2380	2765, 2710, 2662 2620, 2470, 1960 1910			Combinaisons
1760, 1736	1705			$\nu C=O$
			1678	$\nu_2 H_2O$
	1590	1628	1590	$\nu_a COO^-$
1600 (?)	1580	1553		δNH_2^+
1390	1450			δOH
	1390	1411, 1386	1412	$\nu_s COO^-$
1196	1240			$\nu C-O$

TABLEAU I

Bandes d'absorption des vibrations principales de l'ADA et de ses dérivés.

tribuons à la vibration δNH_2^+. De même, la bande double, vers 855 cm^{-1}, se déplace vers 660 cm^{-1} ; nous l'attribuons à la vibration ρNH_2^+. Les positions et intensités de nombreuses autres bandes sont modifiées par la deutériation, par suite de couplages et sont donc difficilement identifiables.

D. ACIDE

Parmi les trois formes cristallines de l'acide ADA, une seule, la forme α est stable (103). C'est cette forme cristalline que nous avons étudiée.

Région de 4000 à 2000 cm^{-1}

Le spectre de l'acide ne présente aucune bande au-dessus de 3100 cm^{-1}. Selon notre critère, il ne possèderait donc pas de groupement NH. Les bandes d'absorption peuvent être classées en trois groupes :

1° - Les bandes fines à 3015 cm^{-1}, 3005 cm^{-1} et 2965 cm^{-1}, insensibles à la deutériation ; nous les avons attribuées aux groupements CH_2.

2° - Le massif très large, avec plusieurs sous-maximums*, centré vers 2500 cm^{-1}, qui disparaît après deutériation ; nous l'avons attribué à la vibration νOH.

3° - La bande forte et relativement fine vers 3090 cm^{-1} qui se déplace vers 2290 cm^{-1} après la deutériation et que nous avons assignée à la vibration $\nu_a NH_2^+$.

---

* Les nombreux sous-maximums du massif ν OH devraient s'expliquer, sans doute, comme pour les acides carboxyliques, par des combinaisons binaires (11, 47).

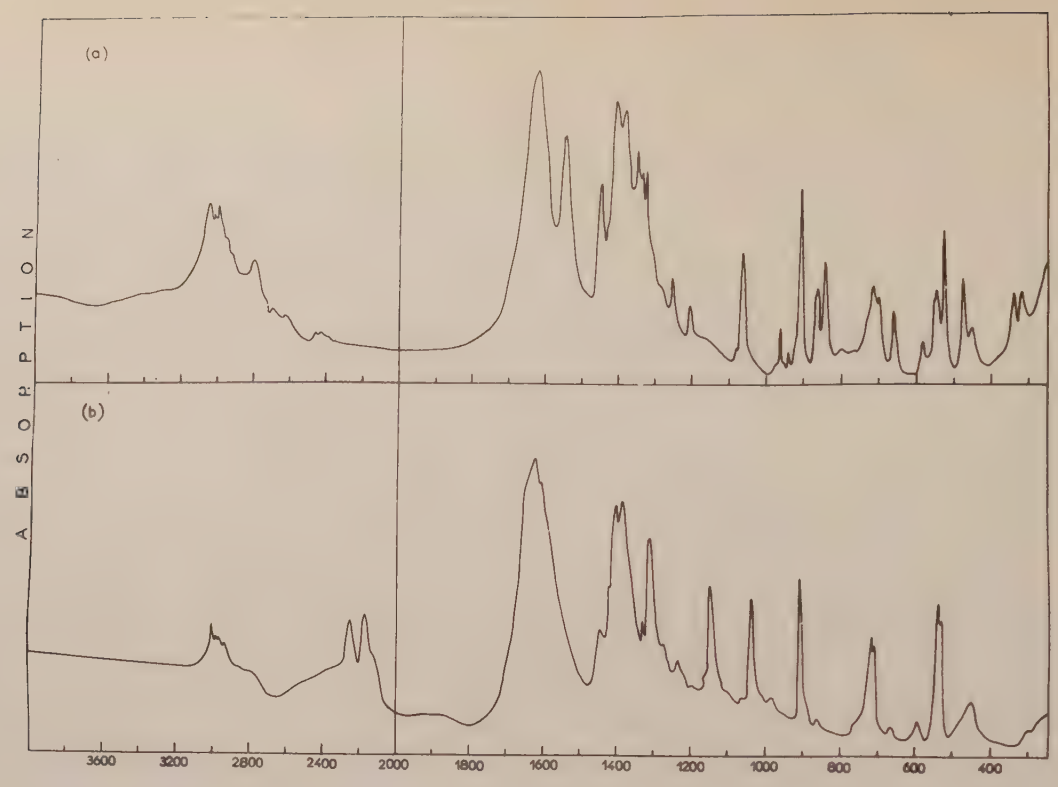


FIGURE 7 : Spectres infrarouges (a) du sel monosodique de l'ADA et (b) du dérivé deutérié.

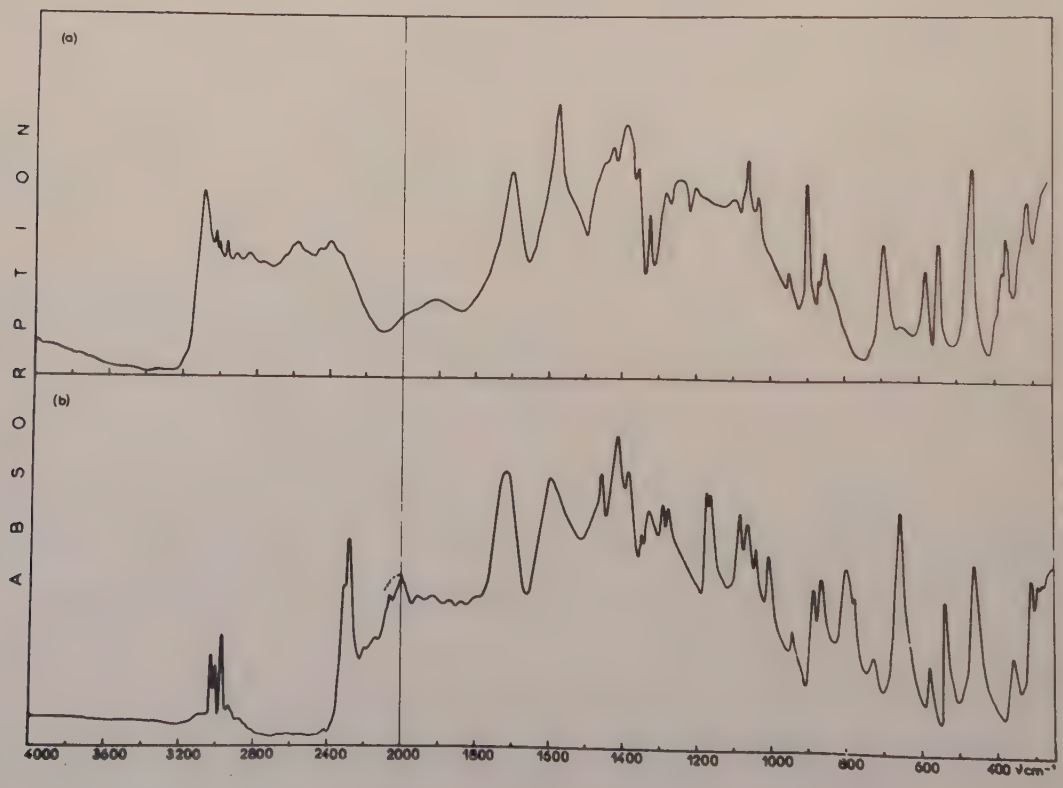


FIGURE 8 : Spectres infrarouges (a) de l'acide ADA et (b) de l'acide deutérié.

(L'identification de la bande $\nu_s NH_2^+$ est incertaine ; la bande située vers 2850 cm^{-1} qui se déplace vers 2205 cm^{-1} après deutériation, pourrait lui appartenir).

Ces résultats sont en faveur de la structure du type ion bipolaire, représentée par la formule II, et impliquent des interactions entre les groupements NH_2^+, COOH et COO^-.

Région de 2000 à 250 cm^{-1}

Dans la région au-dessous de 2000 cm^{-1}, deux fortes bandes sont présentes, respectivement à 1705 cm^{-1} et 1580 cm^{-1}, cette dernière résultant, en fait, de la superposition d'une bande fine à 1580 cm^{-1} et d'une bande large de fréquence voisine. Sur le spectre de l'acide deutérié, les deux bandes larges à 1705 et 1590 cm^{-1}, dont l'intensité devient semblable, persistent ; nous les avons attribuées respectivement aux vibrations $\nu C{=}O$ et $\nu_a COO^-$ des groupements COOH et COO^-. Leurs fréquences sont comparables à celles de nombreux sels acides.*

La bande fine de l'acide aminodiacétique à 1580 cm^{-1} se déplace après deutériation, vers 1164 cm^{-1} (il y a en fait deux composantes à 1168 cm^{-1} et 1160 cm^{-1}) ; elle doit, par conséquent, être attribuée à la vibration δNH_2^+. Cette fréquence est très voisine de celle de la vibration δNH_2^+ du composé $(CH_3)_2NH_2^+ I^-$ à 1582 cm^{-1} (δND_2^+ à 1157 cm^{-1}) (24, 35).

---

* Sur le spectre de l'oxalate acide de potassium, il semblerait qu'à la place de deux bandes à 1710 cm^{-1} et 1610 cm^{-1}, on soit, en fait, en présence d'une bande de transmission vers 1680 cm^{-1}.

Un massif d'absorption très large se superpose aux diverses bandes du spectre de l'acide entre 1800 et 800 cm^{-1}. Les spectres des sels acides et, en particulier, celui de l'oxalate acide de potassium présentent des absorptions identiques, qui ont été attribuées aux liaisons hydrogène fortes entre groupements COOH et COO^- (45).

La comparaison des spectres de l'acide et de l'acide deutérié permet ensuite d'attribuer les bandes vers 1450 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} de l'acide, aux vibrations νCO et δ OH couplées.

Les interactions entre les groupements NH_2^+ et COO^- sont probablement plus faibles pour l'acide que pour le sel monosodique. En effet, la fréquence $\nu_a COO^-$ de l'acide est notablement plus faible que celle du sel monosodique ; c'est le contraire qui est observé pour la vibration $\nu_a NH_2^+$.

III - ACIDE ETHYLENEDIAMINE TETRAACETIQUE

Nous avons enregistré les spectres infrarouges des composés suivants :

- le sel tétrasodique : $Na_4Y.H_2O$
- les sels disodiques $Na_2H_2Y.2H_2O$ et $Na_2D_2Y.2D_2O$
- le chlorhydrate $H_4Y.2HCl$

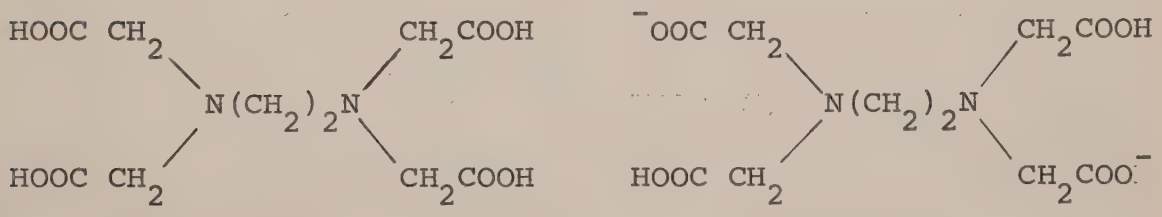
Les spectres de l'acide succinique $(CH_2COOH)_2$ et de son sel de sodium NaH $(CH_2COO)_2$ ont été enregistrés à titre de comparaison.

Tous ces spectres sont représentés sur les figures 9, 10 et 11. Les fréquences et intensités relatives des bandes d'absorption de tous les composés étudiés sont rassemblées dans le tableau V de l'Appendice. L'attribution des

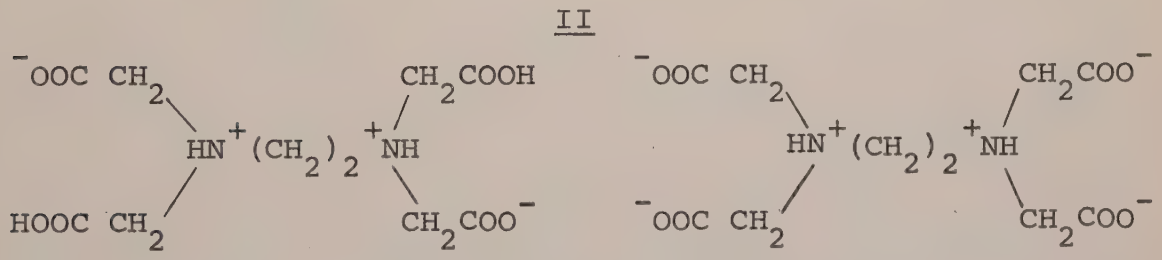
bandes des groupements principaux, est proposée dans le tableau II de ce chapitre.

Deux formules peuvent être proposées pour représenter l'acide EDTA et son sel disodique, différant par le site de protonation. La première correspond à des structures dites "normales" schématisées par les formules I ; la seconde correspond à des structures du type ion bipolaire, représentées par les formules II.

I



II



Dans le cas d'une structure normale, on s'attend à trouver sur les spectres infrarouges :

- pour l'acide, les bandes d'absorption des groupements COOH, analogues à celles des acides carboxyliques normaux.

- pour le sel disodique, les bandes d'absorption des groupements COOH et COO^-, analogues à celles existant dans les sels acides.

Par contre, dans le cas des structures de type ion bipolaire, on doit observer sur les spectres infrarouges :

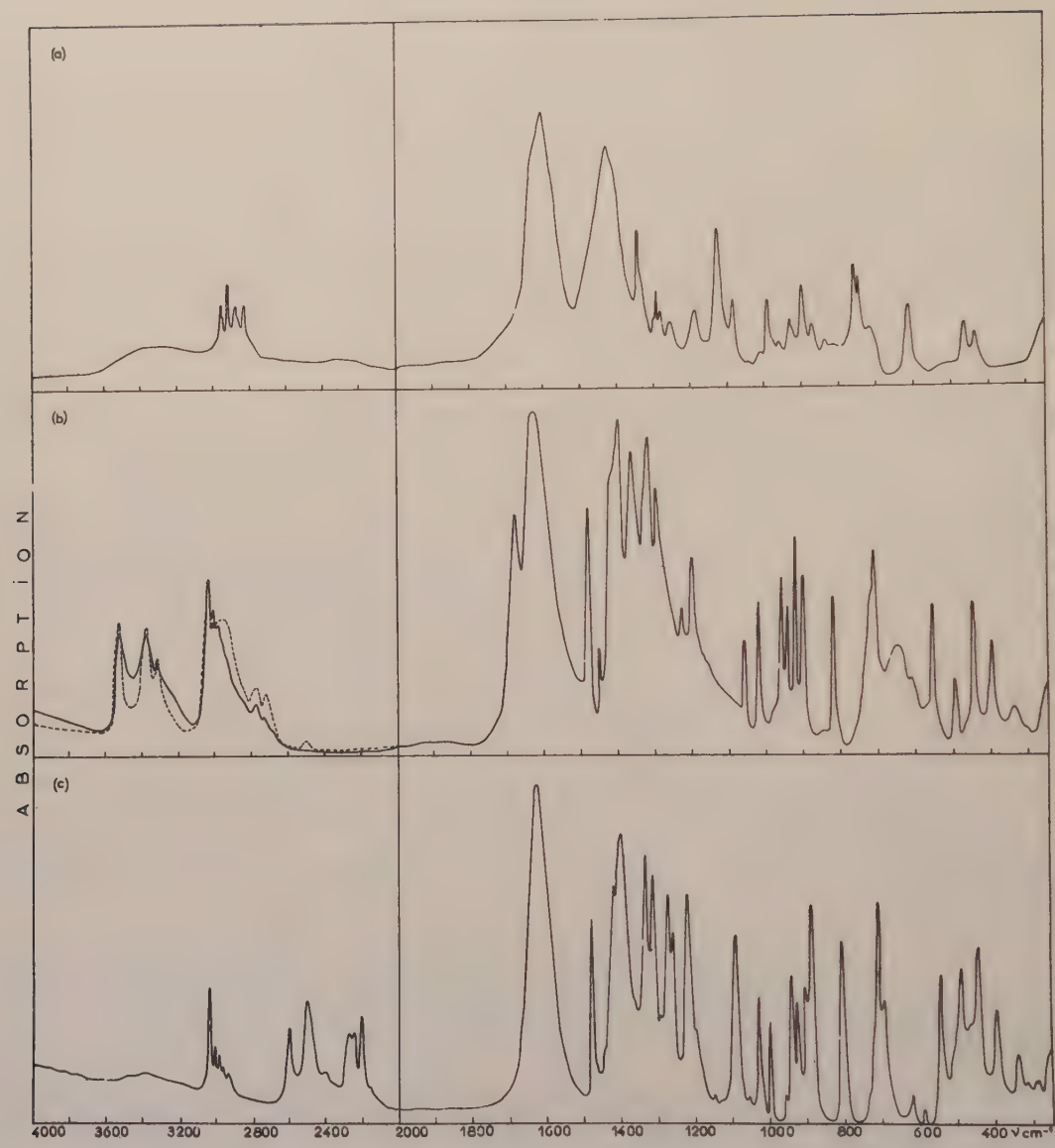


FIGURE 9 : Spectres infrarouges (a) du sel tétrasodique Na_4Y, (b) du sel disodique $Na_2H_2Y.2H_2O$ et (c) du sel disodique deutérié $Na_2D_2Y.2D_2O$ de l'EDTA.

- pour l'acide, les bandes d'absorption des groupements N_H^+, du même type que celles des amines tertiaires protonées, et les bandes des groupements COOH et COO^-, analogues à celles des sels acides.

- pour le sel disodique, les bandes des groupements NH^+ et celles des groupements COO^-, caractéristiques des sels organiques.

Envisageons d'abord les spectres du sel tétrasodique et du chlorhydrate.

A. SEL TETRASODIQUE

Dans la région de 2000 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}, le spectre du sel tétrasodique Na_4Y présente quatre bandes fines à 2956, 2948, 2872 et 2830 cm^{-1} ; nous les avons attribuées aux groupements CH_2. Au-dessous de 2000 cm^{-1}, les vibrations des groupements COO^- donnent les bandes les plus intenses du spectre vers 1600 cm^{-1} pour $\nu_a COO^-$ et vers 1425 cm^{-1} pour $\nu_s COO^-$. (Pour le sel $Ag_4Y.H_2O$, ces bandes sont beaucoup plus fines et leur fréquence beaucoup plus basse : 1548 cm^{-1} pour $\nu_a COO^-$ et 1394 cm^{-1} pour $\nu_s COO^-$).

B. CHLORHYDRATE

Le spectre du chlorhydrate $H_4Y.2HCl$, au-dessus de 1600 cm^{-1}, ressemble beaucoup à celui du chlorhydrate de l'acide aminodiacétique mais aussi à celui de l'acide succinique. Sur le massif d'absorption de la vibration νOH, centré vers 2900 cm^{-1}, vient se superposer une série de bandes dues à des combinaisons binaires (47). La vibration $\nu C{=}O$ donne une bande très intense vers 1737 cm^{-1}. La bande à 1380 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration δNH^+,

par analogie avec les amines tertiaires protonées (26, 35). Les vibrations couplées ν CO et δ OH donnent naissance à deux bandes intenses à 1415 cm^{-1} et 1205 cm^{-1}.

C. SEL DISODIQUE

Région de 4000 à 2000 cm^{-1}

Dans cette région du spectre du sel disodique $Na_2H_2Y.2\ H_2O$, on trouve :

1° - deux bandes larges à 3520 cm^{-1} et 3380 cm^{-1} qui se déplacent vers 2602 et 2500 cm^{-1} après deutériation et disparaissent après la déshydratation du sel. Nous les avons attribuées aux vibrations ν_3 et ν_1 de l'eau de cristallisation.

2° - un massif comprenant un certain nombre d'épaulements, et plusieurs bandes très fines à 3028 cm^{-1}, 3003 et 2975 cm^{-1}, insensibles à la deutériation, que nous avons attribuées aux vibrations de valence des groupements CH_2.

La structure de ce massif ressort mieux à basse température : il apparaît alors une bande relativement large et intense vers 2950 cm^{-1} et deux bandes plus faibles vers 2780 et 2720 cm^{-1}. Toutes ces bandes se déplacent après la deutériation.

Il n'est pas possible, à partir de l'examen de cette seule région du spectre, d'attribuer avec certitude la bande à 2950 cm^{-1} à la vibration ν OH ou à la vibration $\nu\ NH^+$. La finesse et la faible intensité de cette bande contrastent cependant avec les larges bandes habituellement observées pour les vibrations ν OH. Les valeurs relativement élevées des fréquences des vibrations de valence des groupements CH_2 militent en faveur d'atomes d'azote chargés positivement (35). Les deux bandes à 2780 et 2720 cm^{-1}

pourraient alors appartenir à des combinaisons binaires.

Région de 2000 à 250 cm^{-1}

Les bandes les plus intenses du spectre du sel disodique, situées à 1625 cm^{-1} et 1395 cm^{-1} doivent être attribuées aux vibrations $\nu_a COO^-$ et $\nu_s COO^-$ des groupements carboxyliques ionisés. Vers 1672 cm^{-1} apparaît une bande fine ; CHAPMAN (20, 22) l'a attribuée à la vibration $\nu C=O$ et en a déduit que ce sel devait être représenté par la formule I. NAKAMOTO, par contre, a montré que cette bande était due à la vibration ν_2 de l'eau de cristallisation (68), car elle disparaît après déshydratation du sel et se déplace vers 1216 cm^{-1} après sa deutériation. Aucune bande ne peut donc être attribuée à la vibration $\nu C=O$, ce qui est en faveur d'une structure de type ion bipolaire représentée par la formule II. La fréquence élevée de la vibration $\nu_a COO^-$ pourrait s'expliquer par des liaisons hydrogène assez fortes entre les groupements NH^+ et COO^-.

La bande située à 1360 cm^{-1} qui se déplace vers 1088 cm^{-1} après la deutériation du sel disodique, appartient certainement à la vibration δNH^+. Cependant, la comparaison des spectres des sels $Na_2H_2Y.2\,H_2O$ et $Na_2D_2Y.2D_2O$ indique un couplage probable des vibrations νNH^+ et δNH^+ avec d'autres vibrations : les fréquences et les intensités relatives de plusieurs bandes entre 1400 et 800 cm^{-1} sont modifiées par la deutériation. La vibration γNH^+, difficilement identifiable, devrait se trouver parmi les bandes entre 880 cm^{-1} et 960 cm^{-1} ; la vibration γND^+ apparaît nettement à 690 cm^{-1}.

D. ACIDE

L'acide H_4Y existerait sous deux formes

Chlorhydrate $H_4Y.2HCl$	Acide H_4Y	Sel disodique $Na_2H_2Y.2H_2O$	Sel tétrasodique Na_4Y	Attribution
		3520		ν_3 H_2O
		3380		ν_1 H_2O
		3315		$2\nu_2$ H_2O
	2860	2960		ν NH^+
2850				ν OH
2650, 2520, 2400	2700, 2660	2780, 2720		Combinaisons
		1672		ν_2 H_2O
1737	1690			$\nu C=O$
		1625	1600	ν_a COO^-
		1395	1425	ν_s COO^-
1428, 1415				$\delta OH + \nu C-O$
	1412			νCO
1380	1387	1360		νNH^+
1205				$\nu CO + \delta OH$
	1600 - 300			O...H...O
825 (?)				γOH
		645		H_2O libration

TABLEAU II

BANDES D'ABSORPTION DES VIBRATIONS PRINCIPALES DE L'EDTA ET DE SES DERIVES

allotropiques α et β (63). Nous n'avons jamais pu obtenir la première ; c'est donc la forme β, la plus stable, qui est étudiée ici.

Région de 4000 à 2000 cm^{-1}

Le spectre de l'acide H_4Y entre 4000 et 2000 cm^{-1} présente beaucoup d'analogies avec ceux du sel disodique déshydraté. Le massif centré vers 2860 cm^{-1} sur le spectre de l'acide H_4Y, avec les sous-maximums à 2770 cm^{-1} et 2660 cm^{-1}, se déplace vers 2210 cm^{-1} sur le spectre de l'acide deutérié ; nous l'avons attribué à la vibration νNH^+. Nous avons attribué les bandes fines vers 3000 cm^{-1}, insensibles à la deutériation, aux vibrations de valence des groupements CH_2.

Région de 2000 à 250 cm^{-1}

Au-dessous de 2000 cm^{-1}, un fond continu d'absorption, très intense, se superpose à l'ensemble des bandes de l'acide. On observe des absorptions identiques sur les spectres de certains sels acides où les liaisons hydrogène entre groupements COOH et COO^- sont très fortes et parfois de type symétrique (37, 45). Rappelons qu'une conséquence de la liaison hydrogène d'un ion du type $(R\ COO...H...OOC\ R)^-$ est l'impossibilité de distinguer les groupements COOH et COO^- et, par conséquent, les absorptions propres des trois vibrations fondamentales νOH, δOH et γOH (2, 46).

Le groupement O...H...O est responsable du fond continu d'absorption, dont la très grande intensité provient de la variation importante du moment dipolaire de transition $(\frac{\partial \mu}{\partial r})_{O \rightarrow 1}$ de la liaison hydrogène. Par des études théoriques sur la répartition des charges électriques

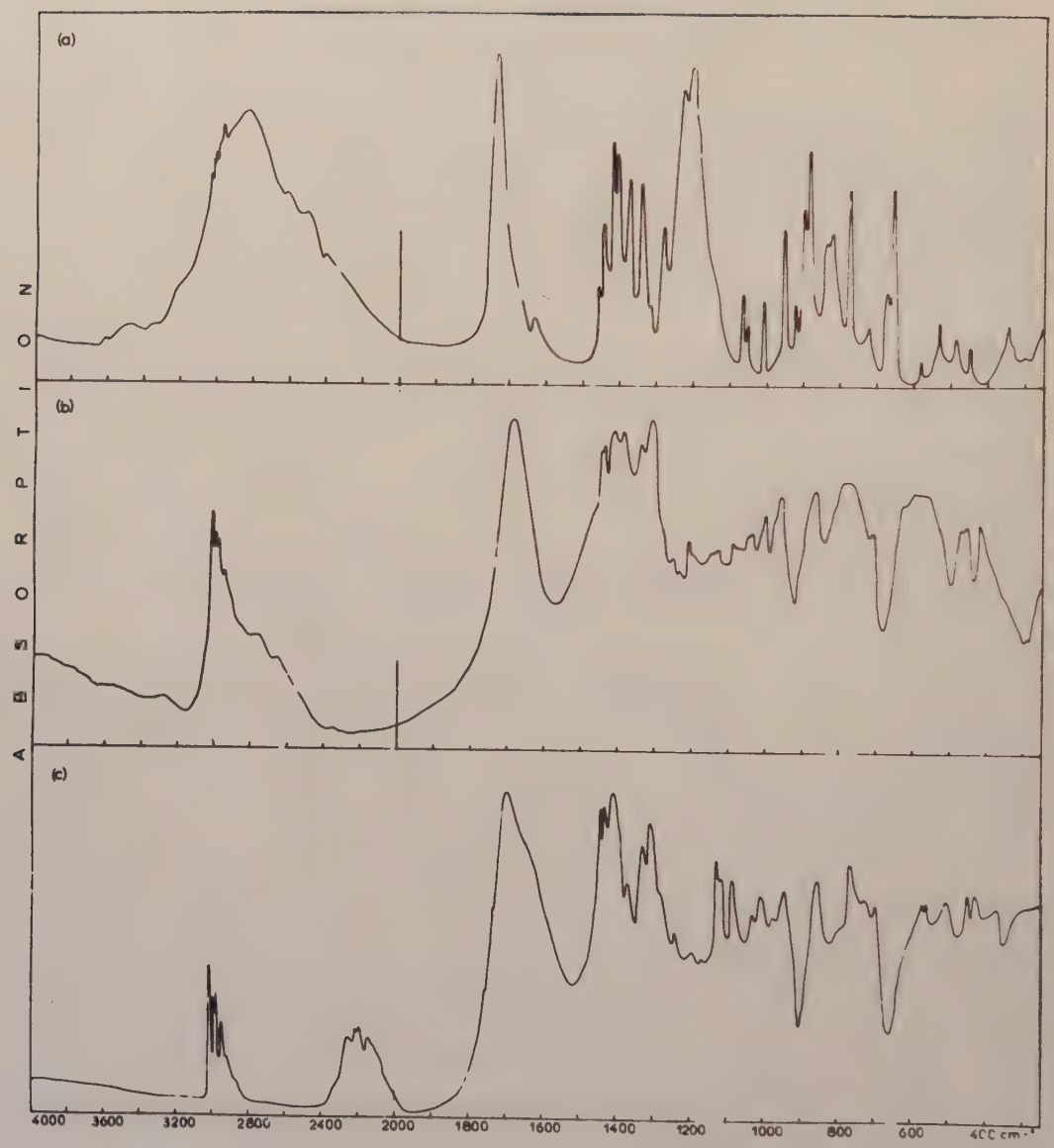
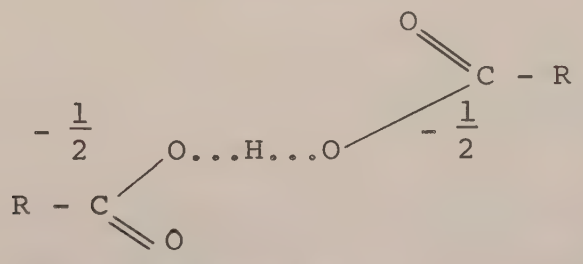


FIGURE 10 : Spectres infrarouges (a) du chlorhydrate $H_4Y.2HCl$, (b) de l'acide H_4Y et (c) de l'acide deutérié D_4Y de l'EDTA.

dans les liaisons hydrogène fortes, SOKOLOV montre que la variation $(\frac{\partial H}{\partial r})_{O \longrightarrow 1}$ la plus importante est celle pour laquelle l'atome d'hydrogène est électriquement neutre (94).

Sur les spectres d'un grand nombre de sels acides et, en particulier, sur celui du succinate acide de sodium, on observe une bande unique, dans la région des groupements carboxyliques, vers 1700 cm^{-1} (45). Cette bande a été attribuée à la vibration ν C=O et suppose que la répartition des charges électriques dans l'ion (R COO..H..OOC R)$^-$ peut être représentée schématiquement ainsi :



Cette hypothèse se trouve confirmée par les résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons X. En effet, pour plusieurs sels acides, les distances trouvées pour les liaisons carbone oxygène sont voisines de 1,21 Å et 1,29 Å, valeurs habituelles des liaisons C=O et C-O. En outre, lorsque la liaison hydrogène est parfaitement symétrique, on trouve l'atome d'hydrogène situé sur un élément de symétrie (38, 95, 96).

L'énergie d'une telle liaison hydrogène est très grande ; sa valeur déterminée dans le cas du complexe CF_3COOH-CF_3COO Na est voisine de 14 kcal/mole* (59).

---

* Rappelons que l'énergie d'une liaison hydrogène forte, non symétrique, telle qu'elle existe dans les acides carboxyliques, est de l'ordre de 5 kcal/mole.

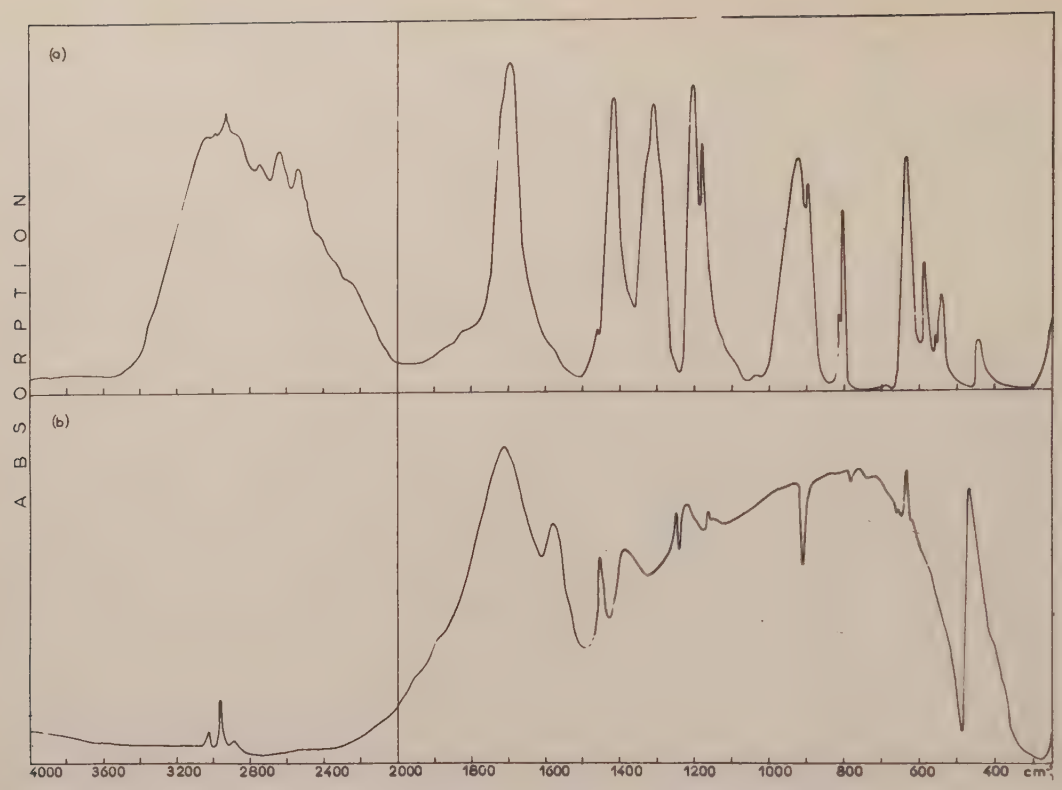


FIGURE 11 : Spectres infrarouges (a) de l'acide succinique et (b) de son sel acide de sodium.

Nous avons attribué la bande unique vers 1690 cm-1 de l'acide H_4Y à la vibration ν C=O du groupement COO..H..OOC symétrique. La bande ν C=O de l'acide D_4Y présente un épaulement vers 1650 cm^{-1} pouvant laisser supposer que la liaison hydrogène n'est plus parfaitement symétrique*.

Nos conclusions sont en contradiction formelle avec ce que tous les auteurs affirmaient jusqu'à ce jour.

---

* Il n'est évidemment pas possible de savoir, à partir de cette seule étude, si cette liaison O..H..O est réellement ou statistiquement symétrique, c'est-à-dire si la courbe d'énergie potentielle, en fonction de la distance, est à simple ou double minimum (8, 78).

D'après CHAPMAN (22), la présence d'une seule bande νC=O prouve que l'acide H_4Y a une structure d'acide normal avec quatre groupements carboxyliques acides COOH. LANGER (62) a repris cette hypothèse en supposant toutefois que les groupements acides COOH sont liés aux atomes d'azote non protonés. NAKAMOTO (68) a retenu également la structure I pour l'acide H_4Y à l'état cristallin.

Aucun de ces auteurs n'a cherché la cause du fond continu d'absorption, caractéristique de l'acide H_4Y. Sur ce fond continu, se trouvent superposées les autres bandes, dont quelques unes apparaissent sous la forme de bandes de "transmission". EVANS (37) a interprété ce phénomène dans le cas du sel NaH $(CH_3COO)_2$, dont la liaison hydrogène O...H...O est réellement symétrique (96), en montrant qu'il résulte de l'interaction de Fermi du niveau large de la vibration O...H...O et d'un niveau étroit.

L'attribution des autres bandes du spectre de l'acide H_4Y est extrêmement difficile par suite du grand nombre de vibrations attendues. Seule, la bande située vers 1387 cm^{-1}, est identifiée : c'est une bande forte qui, après deutériation, donne naissance à un doublet vers 1100 cm^{-1} et que nous avons attribuée, comme pour le sel disodique, à la vibration δNH^+.

IV - ACIDE NITRILOTRIACETIQUE

Nous avons enregistré les spectres infrarouges des composés suivants :

- le sel trisodique $Na_3Z.0,5H_2O$
- les sels disodique Na_2HZ et disodique deutérié Na_2DZ, le sel argentique Ag_2HZ.

- l'acide H_3Z et acide deutérié D_3Z
- le chlorhydrate $H_3Z.HCl.2\ H_2O$

Les spectres de l'acide adipique et de son sel acide de lithium $(CH_2\ CH_2\ COO)_2\ LiH$ ont également été enregistrés.

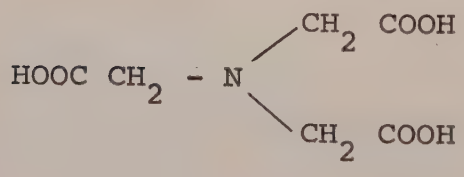
Tous ces spectres sont représentés sur les figures 12, 13, 14 et 15.

Les fréquences et intensités relatives des bandes d'absorption de tous les composés étudiés sont rassemblées dans le tableau VI de l'Appendice. L'attribution des bandes des groupements principaux, est proposée dans le tableau III du présent chapitre.

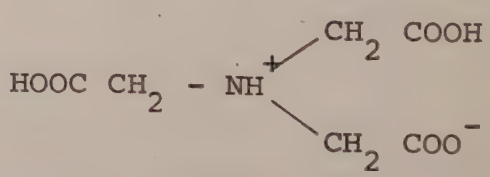
DISCUSSION

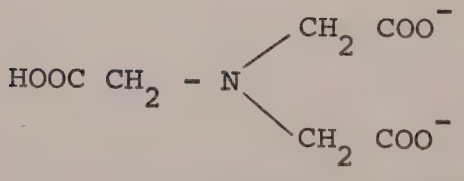
A nouveau, deux types de formules peuvent être proposés pour l'acide NTA et son sel disodique suivant le type de protonation envisagé :

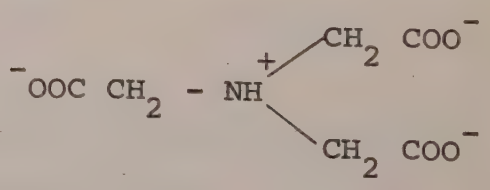
I



II







Dans le cas d'une structure normale, on attend :

- pour l'acide, les bandes d'absorption des groupements COOH, analogues à ceux des acides carboxyliques normaux et,

- pour le sel disodique, les bandes d'absorption des groupements COOH et COO^-, analogues à celles existant

dans les sels neutres.

Par contre, si les structures sont du type ion bipolaire, on doit observer :

- pour l'acide, les bandes d'absorption du groupement NH^+, ainsi que celles des groupements COOH et COO^- des sels acides et celles des groupements COOH autoassociés.

- pour le sel disodique, les bandes d'absorption du groupement NH^+ et des groupements carboxyliques ionisés COO^-.

A. CHLORHYDRATE

Le spectre du chlorhydrate hydraté $H_3Z.HCl.2H_2O$, au-dessus de 2000 cm^{-1}, possède un grand nombre de bandes. Trois bandes fortes vers 3487 cm^{-1}, 3358 cm^{-1} et 3178 cm^{-1} se déplacent vers 2585 cm^{-1}, 2475 cm^{-1} et 2360 cm^{-1} sur le spectre du chlorhydrate deutérié. Elles appartiennent à l'eau de cristallisation et correspondent respectivement aux vibrations ν_3, ν_1 et à une combinaison où intervient la vibration $\nu_2(H_2O)$.

Au-dessous de 3000 cm^{-1}, apparaît un massif très large et intense dû à la superposition des absorptions des vibrations ν OH et νNH^+, avec quelques sous-maximums dûs à des combinaisons. Ce massif, centré vers 2820 cm^{-1}, a une allure identique à celle des chlorhydrates de l'ADA et de l'EDTA. Au-dessous de 2000 cm^{-1}, trois bandes fines et intenses à 1760 cm^{-1}, 1729 cm^{-1} et 1710 cm^{-1} ont été observées ; nous avons attribué les deux premières à la vibration ν C=O ; la dernière pourrait correspondre à la vibration $\nu_2(H_2O)$.

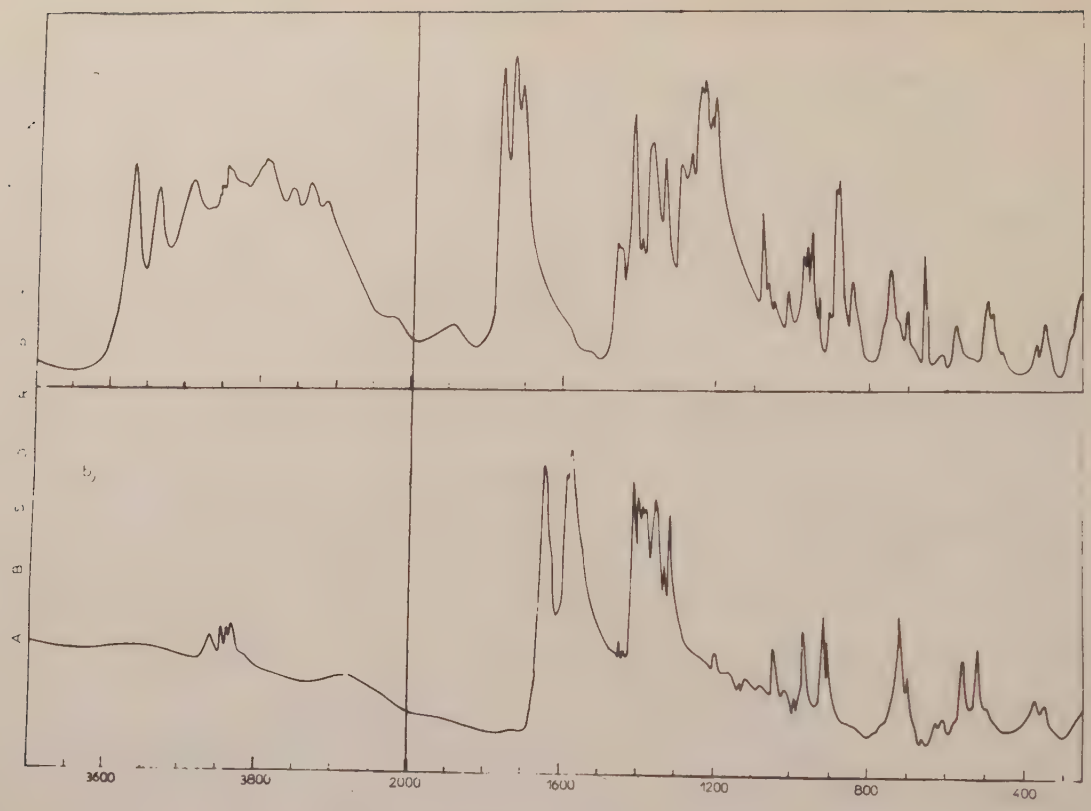


FIGURE 12 : Spectres infrarouges (a) du chlorhydrate $H_3Z.HCl.2H_2O$ et (b) du sel diargentique Ag_2HZ du NTA.

B. SEL TRISODIQUE

Quelques bandes larges très faibles vers 3400 cm^{-1} proviennent de l'eau de cristallisation. Les bandes fines vers 3000 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupements CH_2. Les vibrations $\nu_a COO^-$ et $\nu_s COO^-$ donnent deux bandes très intenses à 1590 cm^{-1} et 1402 cm^{-1}.

C. SELS DISODIQUE et DIARGENTIQUE

Région de 4000 à 2000 cm^{-1}

Le spectre infrarouge du sel Na_2H X présente trois bandes d'intensité moyenne à 3088, 3012 et

2953 cm^{-1}. Après deutériation, la première bande se déplace à 2295 cm^{-1} et peut donc être attribuée à l'une des vibrations νNH^+ et νOH. Les deux autres bandes restent inchangées : nous les avons attribuées aux vibrations symétrique et antisymétrique des groupements CH_2, tous identiques.

Région de 2000 à 250 cm^{-1}

Les deux bandes de très forte intensité à 1665 cm^{-1} et à 1622 cm^{-1} sont insensibles à la deutériation. CHAPMAN (21, 22) les a respectivement attribuées aux vibrations $\nu C=O$ du groupement COOH et $\nu_a COO^-$ des groupements COO^- et en a déduit que le sel disodique devait être représenté par une formule du type I. Si cette interprétation est correcte, on peut espérer identifier les interactions COOH...HOOC ou COOH...$^-$OOC ainsi que les bandes des groupements COO^- libres. Le premier type d'interaction est caractéristique d'acides carboxyliques associés tels que l'acide adipique, dont le spectre présente un massif très intense vers 2800 cm^{-1} ; le spectre du sel disodique Na_2HZ ne présente, par contre, aucune absorption dans cette région. En outre, la fréquence $\nu C=O$ est trop faible pour appartenir à un groupement COOH associé (11).

La présence d'interactions entre groupements COOH et COO^- est également peu probable. En effet, si les liaisons entre ces groupements ne sont pas trop fortes, comme c'est le cas pour l'acide ADA, la différence entre les fréquences $\nu C=O$ et $\nu_a COO^-$ devrait être beaucoup plus importante que dans le cas présent. Si, par contre, les interactions entre groupements COOH et COO^- deviennent très fortes, voire même symétriques, comme pour l'acide EDTA, seule devrait subsister la bande $\nu C=O$ à une fréquence

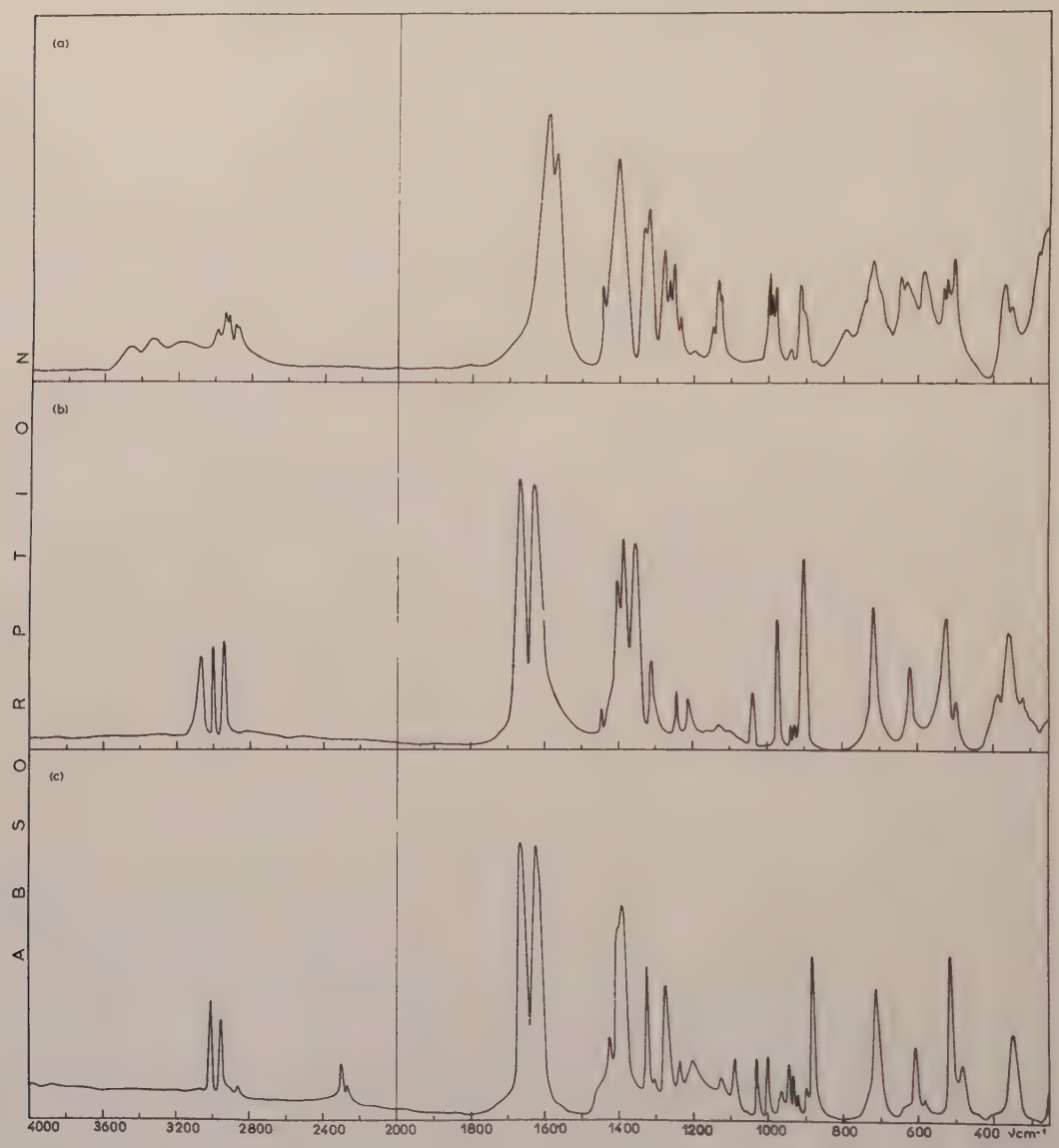


FIGURE 13 : Spectres infrarouges (a) du sel tétrasodique Na_3Z, (b) du sel disodique Na_2HZ et (c) du sel disodique deutérié Na_2DZ du NTA.

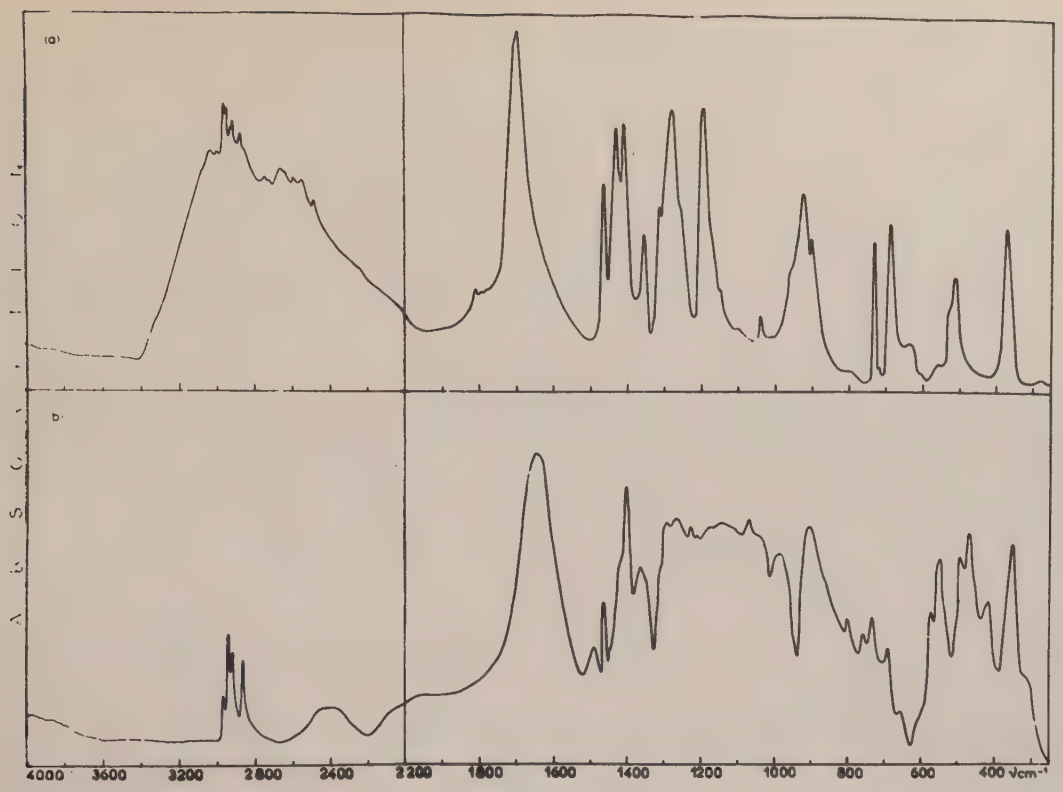


FIGURE 14 : Spectres infrarouges (a) de l'acide adipique et (b) de l'adipate acide de lithium.

encore élevée. Enfin, l'absence de tout fond d'absorption continu sur le spectre du sel Na_2HZ écarte définitivement l'hypothèse d'interactions COOH...$^-$OOC.

Le sel disodique a donc la structure d'un ion bipolaire, correspondant à la formule II. C'est ce qu'ont affirmé TOMITA et UENO (102), sans toutefois justifier leur interprétation.

Les bandes intenses à 1665 cm^{-1} et 1622 cm^{-1} correspondent donc à la vibration $\nu_a COO^-$, tandis que la vibration $\nu_s COO^-$ est responsable des bandes fortes à 1398 et 1385 cm^{-1}. Plusieurs explications du dédoublement de ces bandes peuvent être données. On peut invoquer des interactions de type Fermi entre les vibrations $\nu_a COO^-$ et $\nu_s COO^-$ et une combinaison, ou bien, un effet du champ cristallin. On peut aussi supposer que les interactions entre les groupe-

Chlorhydrate $H_3Z.HCl.2H_2O$	Acide H_3Z	Sel disodique Na_2HZ	Sel trisodique $Na_3Z.0,5H_2O$	Attribution
3487			3450	ν_3 H_2O
3358			3340	ν_1 H_2O
3178			3200	H_2O
	3040	3088		νNH^+
2820				νOH
2783, 2640 2545, 2460 1890				Combinaisons
	1960, 1850			νOH dans COOH...$^-$OOC
1760, 1729	1720			$\nu C=O$
1710				ν_2 H_2O ?
		1665, 1622	1590	ν_a COO^-
		1398, 1385	1402	ν_s COO^-
1370	?	1350		δNH^+

TABLEAU III

Bandes d'absorption des vibrations principales du NTA et de ses dérivés

ments NH^+ et COO^- ne sont pas équivalentes. TOMITA et UENO se sont ralliés à cette dernière interprétation, en supposant que l'un des groupements COO^- est plus fortement lié au groupement NH^+ que les deux autres.

Nous avons attribué la bande située vers 1350 cm^{-1} à la vibration δNH^+. Cette dernière bande disparaît après la deutériation et deux nouvelles bandes faibles apparaissent à 1091 cm^{-1} et 1003 cm^{-1} ; ce dédoublement est probablement dû à l'effet de couplage entre la vibration δND^+ et d'autres vibrations non identifiées.

Parmi les quelques bandes situées au-dessous de 800 cm^{-1}, nous en avons attribué trois aux vibrations δCOO^-, $wCOO^-$ et ρCOO^- qui ont des fréquences très voisines des vibrations correspondantes de la N-diméthylglycine.

Pour le sel diargentique Ag_2HZ, les bandes situées à 1640 cm^{-1} et 1570 cm^{-1} peuvent être attribuées sans ambiguité à la vibration $\nu_a COO^-$; il en va de même pour les bandes à 1407 cm^{-1} et 1393 cm^{-1}, qui sont dues à la vibration $\nu_s COO^-$. Il est probable qu'un seul des trois groupements COO^- est lié au groupement NH^+, l'intensité de la bande à 1570 cm^{-1} étant le double de celle à 1640 cm^{-1}.

D. ACIDE

Région de 4000 à 2000 cm^{-1}

Un groupe de bandes fines vers 3000 cm^{-1}, parmi lesquelles se trouve une bande assez forte à 3040 cm^{-1}, et une bande très large et peu intense vers 2400 cm^{-1}, caractérisent le spectre de l'acide au-dessus de 2000 cm^{-1}. Après deutériation, seules subsistent les bandes très fines vers 3000 cm^{-1}, que nous attribuons aux groupements CH_2.

La bande vers 3040 cm^{-1} se déplace à 2267 cm^{-1} ; on peut l'attribuer à la vibration νNH^+ par analogie avec le spectre du sel disodique, ce qui revient à supposer une structure du type ion bipolaire pour l'acide H_3Z.

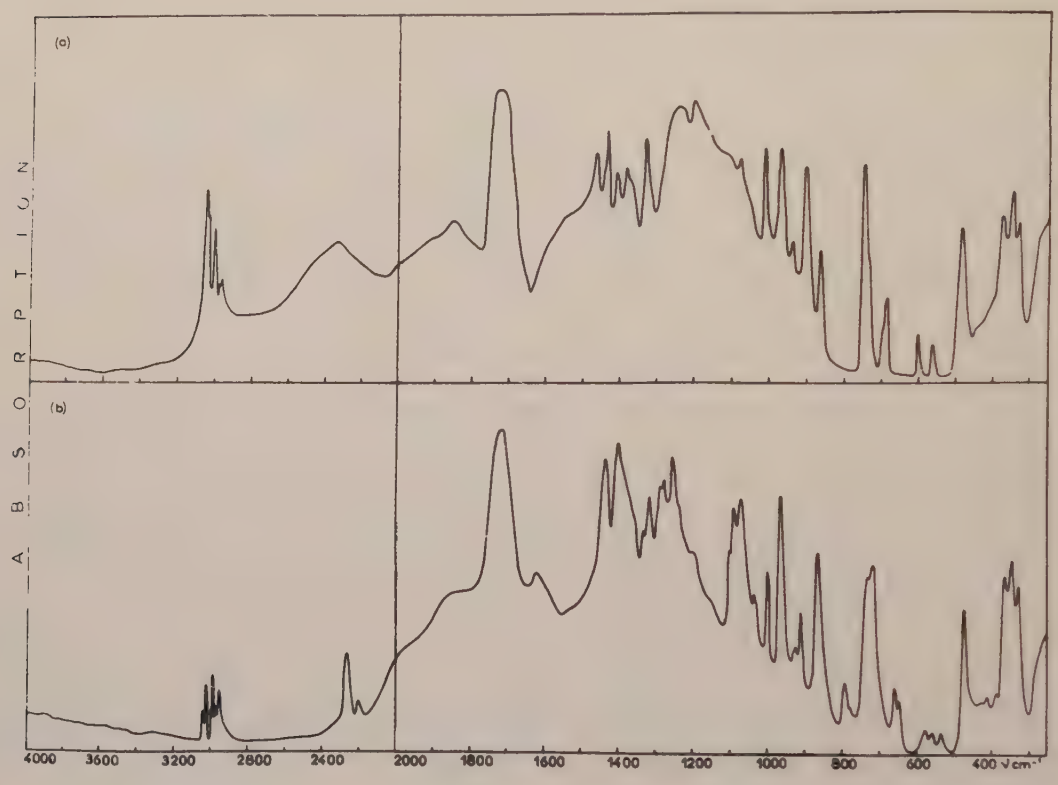


FIGURE 15 : Spectres infrarouges (a) de l'acide H_3Z et (b) de l'acide deutérié D_3Z du NTA.

Dans cette hypothèse, les possibilités d'interactions entre les groupements NH^+, COO^- et COOH sont certainement nombreuses et rendent l'interprétation du spectre difficile. Nous nous limiterons à trois types principaux d'interactions* :

* L'étude par spectroscopie infrarouge ne permet pas de distinguer les liaisons intramoléculaires des liaisons intermoléculaires. Il est toutefois peu probable que les liaisons entre groupements carboxyliques soient de type intramoléculaire.

1° - Un groupement COOH est lié à un groupement COO^-, l'autre groupement COOH étant lié à un autre groupement COOH.

2° - Deux groupements COOH sont liés à un groupement COO^-.

3° - Le groupement COO^- est lié au groupement NH^+, les groupements COOH étant liés entre eux.

Dans le premier cas, on devrait trouver à la fois les bandes du système COOH...$^-$OOC et celles du système COOH...HOOC. Dans le second cas, seules les bandes du système COOH...$^-$OOC sont présentes sur le spectre. Enfin, dans le troisième cas, on attend les bandes des vibrations du groupement COO^- et celles du système COOH...HOOC.

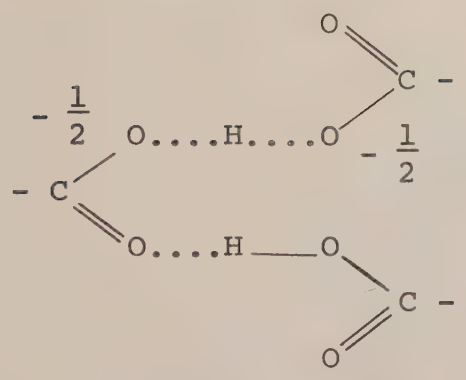
Région de 2000 à 250 cm^{-1}

Un fond continu d'absorption se superpose à l'ensemble des bandes du spectre, entre 800 et 1600 cm^{-1}. Une bande très large vers 1850 cm^{-1}, ainsi qu'une autre vers 2400 cm^{-1} se déplacent vers 1620 cm^{-1} et 1830 cm^{-1} respectivement, après deutériation. On peut les attribuer aux vibrations νOH de groupements COOH liés à des groupements COO^-, par analogie avec les spectres de certains sels acides. C'est particulièrement le cas du spectre de l'adipate acide de lithium, où apparaissent deux bandes très larges vers 2400 et 1950 cm^{-1}. On n'observe pas, par contre, sur le spectre de l'acide H_3Z, la large bande caractéristique des acides carboxyliques associés, comme c'est le cas pour l'acide adipique. Le premier type d'interactions doit donc être rejeté. Pour la même raison, le troisième type d'interactions ne peut être retenu, d'autant plus qu'il n'y a aucune bande pouvant correspondre

à la vibration $\nu_a COO^-$, sur le spectre de l'acide.

Seule, l'existence d'interactions entre groupements COOH et COO^- peut être envisagée ; elle se trouve confirmée par la présence du fond continu d'absorption. Deux groupements carboxyliques COOH sont probablement liés par des liaisons hydrogène fortes au groupement COO^-. Rappelons que ce type d'interactions a été observé pour le sel acide $CF_3COO\ Na.2\ CF_3\ COOH$ dont le spectre présente une bande large vers 2430 cm^{-1}, attribuée à la vibration ν OH (59).

Nous avons attribué la bande vers 1720 cm^{-1} à la vibration ν C=O. De la présence de cette bande unique, la plupart des auteurs ont déduit que l'acide H_3Z devait être un acide carboxylique normal (21, 22, 102). Si les deux groupements COOH sont liés à un groupement COO^- par des liaisons hydrogène de force moyenne, les bandes des vibrations νC=O et $\nu_a COO^-$ doivent être distinctes comme c'est le cas pour l'acide aminodiacétique et pour le complexe $CF_3COO\ Na.2\ CF_3\ COOH$; pour ce dernier, les fréquences des vibrations νC=O et $\nu_a COO^-$ sont voisines de 1730 et 1625 cm^{-1} (59). Si, par contre, les liaisons hydrogène entre les groupements COOH et COO^- sont toutes deux symétriques, la présence des deux bandes νOH vers 2400 cm^{-1} et 1830 cm^{-1} est difficilement explicable. Le spectre infrarouge de l'acide H_3Z est favorable à l'existence de deux types de liaisons hydrogène fortes entre groupements COOH et COO^-, dont l'une pourrait être de type symétrique. En conséquence, les interactions entre ces groupements devraient être ainsi schématisées :

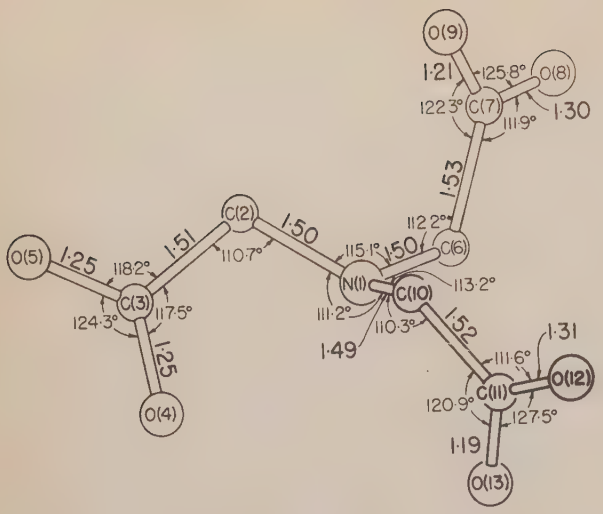


E. STRUCTURE CRISTALLINE DU NTA

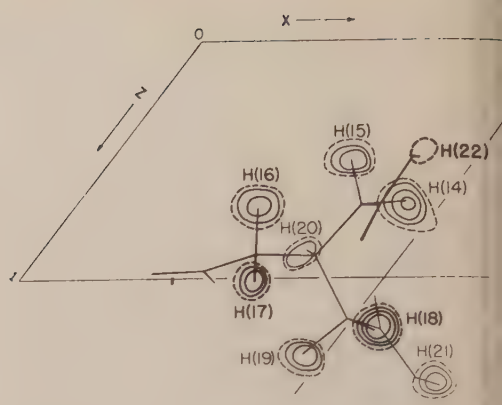
La récente détermination de la structure cristalline de l'acide nitrilotriacétique par STANFORD (97) apporte une remarquable confirmation à nos conclusions.

L'acide NTA cristallise dans le groupe C/c du système monoclinique. Nous décrirons rapidement sa structure représentée sur la figure 16. Les distances interatomiques carbone-oxygène indiquent l'existence certaine de deux groupements carboxyliques acides similaires (les groupements $O_8C_7O_9$ et $O_{12}C_{11}O_{13}$) et d'un groupement carboxylique ionisé (groupement $O_4C_3O_5$). Une résolution très fine de la structure permit à STANFORD de localiser les atomes d'hydrogène avec beaucoup de précision (voir figure 16 b) ; elle apporte une preuve supplémentaire de la protonation de l'atome d'azote et de l'existence de deux groupements acides COOH. La courte distance N_1O_4 (2,63 Å seulement) et la configuration plane du groupement $N_1C_2C_3O_4$ impliquent une liaison hydrogène forte entre les groupements N^+H et COO^-.

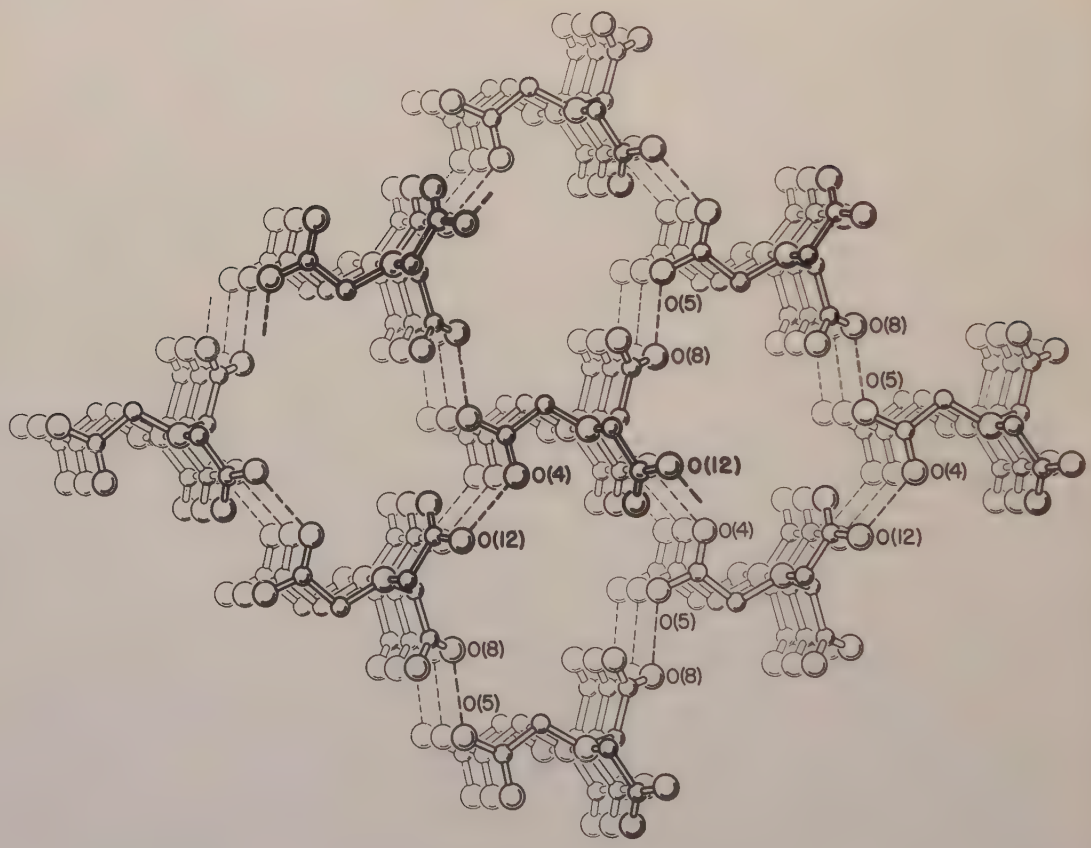
La structure spatiale du NTA est représentée sur la figure 16 c. Chacun des atomes d'oxygène du groupement COO^- est lié par une liaison hydrogène très forte à un groupement COOH d'une molécule voisine : les distances $O_5 \ldots O_8$ et $O_4 \ldots O_{12}$ sont toutes deux égales à 2,51 Å. RUNDLE et ses collaborateurs ont mis en évidence une



a



b



c

FIGURE 16 : Structure cristalline de l'acide nitrilotriacétique. (a) Distances et angles interatomiques - (b) position des atomes d'hydrogène et (c) liaisons hydrogène intermoléculaires.

relation linéaire entre la fréquence νOH et la distance dO...O, pour un grand nombre de liaisons hydrogène fortes du type O-H...O (67-79). Ainsi, à la distance $d_{O...O}$ de 2,51 Å correspond une vibration νOH située à 2100 cm^{-1} environ.

Dans notre étude infrarouge, nous avons attribué par erreur, les deux bandes νOH situées à 1850 cm^{-1} et 2400 cm^{-1}, à la présence de deux liaisons hydrogène de force différente entre les groupements COOH et COO^-.

L'étude simultanée du spectre infrarouge et de la structure cristalline déduite de la diffraction des rayons X, apparaît donc indispensable à une exacte connaissance de la nature des liaisons hydrogène.

-=-=-=-=-=-=-

CHAPITRE III

STRUCTURE CRISTALLINE DU SEL BIRUBIDIQUE DE L'EDTA

-=-=-=-=-=-

La détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X constitue le plus sûr moyen de vérifier nos hypothèses sur le site de protonation des acides APC. Il eut été particulièrement intéressant de connaître tout d'abord la structure de l'acide EDTA qui nous aurait renseigné non seulement sur le problème du site de protonation, mais aussi sur celui des liaisons hydrogène symétriques.

Cependant, étant donné la complexité de la molécule et les faibles moyens d'investigation cristallographique dont nous disposions au début de notre travail, nous avons jugé préférable d'étudier l'un de ses sels* par la méthode dite de l'atome lourd. C'est pourquoi nous avons choisi le sel birubidique $Rb_2H_2Y.2H_2O$.

I - RAPPELS THEORIQUES ET PARTIE EXPERIMENTALE

- La diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par un cristal, donne des réflexions dont l'amplitude ou facteur de structure F(hkl) s'exprime sous la

---

* Les trois sels $Na_2H_2Y.2H_2O$, $K_2H_2Y.2H_2O$ et $Rb_2H_2Y.2H_2O$, bien qu'ayant même formule chimique, cristallisent dans des groupes spatiaux différents.

forme de la transformée de Fourier suivante :

$$F(hkl) = v_o \iiint \rho(xyz) \exp 2\pi i(hx + ky + lz)\, dx\, dy\, dz \qquad (1)$$

où $\rho(x\ y\ z)$ représente la répartition de la densité électronique à l'intérieur de la maille cristalline de volume v_o.

Dans le cas des structures non centrées :
$F(hkl) = |F(hkl)|\, e^{i\varphi}$ où φ désigne la phase du facteur de structure, et $|F(hkl)|$ son amplitude.

L'expérience permet d'accéder aux carrés des amplitudes des facteurs de structure observés $|Fo(hkl)|^2$ à partir des intensités diffractées. La résolution de la structure consiste à déterminer la phase φ pour chaque réflexion observée. A chaque Fo(hkl) on compare un facteur de structure calculé Fc(hkl) donné par la formule de Bragg :

$$Fc(hkl) = \sum_j AZ_j(R_{hkl}) \exp(-B_j R_{hkl}) \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \qquad (2)$$

où AZ_j et B_j sont respectivement les facteurs de diffusion atomique et d'agitation thermique de l'atome j de coordonnées x_j, y_j, z_j et où $R_{hkl} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ (2θ est l'angle formé par le faisceau incident et le faisceau diffracté correspondant à la réflexion (hkl) ; λ est la longueur d'onde du rayonnement : ici λ Cu = 1,541 Å).

La recherche d'une hypothèse de structure nécessite l'étude de la fonction de Patterson, directement calculable à partir des données expérimentales.

La fonction de Patterson P(u, v, w) représente la transformée de Fourier des carrés des modules des facteurs de structures observés :

$$P(u, v, w) = \frac{1}{v_o} \sum_h \sum_k \sum_l |Fo(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu+kv+lw) \qquad (3)$$

Cette fonction tripériodique, de même période que la structure est très difficilement interprétable dans le

cas général ; en effet, si N est le nombre d'atomes présents dans la maille, le nombre de maximums observés ou pseudo-atomes y est de N(N-1). Les distances interatomiques sont égales aux distances des pseudo-atomes à l'origine de la fonction de Patterson. Dans le cas de composés possédant un ou plusieurs atomes lourds, elle permet de localiser avec précision la position de ces atomes dans la maille.

DEVIATION STANDARD D'UN PARAMETRE

Les intensités mesurées sont entachées d'erreurs expérimentales que l'on ne peut évaluer directement. Il faut donc assigner à chaque facteur de structure Fo(hkl) un poids statistique w qui sera théoriquement proportionnel à la valeur $\frac{1}{\sigma^2}$, σ étant l'écart type sur chaque observation.

Pratiquement, nous avons adopté la loi de pondération suivante :

$$w = \frac{Fo^2_{max}}{10\ Fo^2} = \frac{F^{*2}}{Fo^2} \quad \text{pour } Fo > F^* \qquad (4)$$

$$\text{et } w = 1 \quad \text{pour } Fo < F^*$$

suggérée par HUGUES (51).

Fo_{max} est le facteur de structure observé le plus grand pour l'ensemble des réflexions mesurables.

Soient $\sigma^2(x_j)$ et σ^2 les erreurs quadratiques moyennes sur le paramètre x de l'atome j et sur le facteur de structure Fo(hkl) respectivement ; en fin d'affinement on peut considérer avec CRUICKSHANK que $\sigma = \Delta F = |Fo| - |Fc|$ (29). On montre alors, dans le cas d'affinement par moindres carrés (30), que :

$$\sigma^2(x_j) = \frac{\sum_m w\ \Delta F^2 \left(\frac{\partial Fc}{\partial x_j}\right)^2}{\left|(m-n)\sum_m w\left(\frac{\partial Fc}{\partial x_j}\right)^2\right|^2} \qquad (5)$$

où m est le nombre de réflexions observées,

n est le nombre de paramètres variables.

Si la loi de pondération utilisée est correcte, la valeur de $w\Delta F^2$ pour chaque réflexion doit être indépendante de Fo(hkl) et de $\sin\theta/\lambda$.

On voit, d'après la formule (5) que la valeur de l'écart-type $\sigma(x_j)$ est d'autant plus élevée que :

1° - Le terme $\frac{\partial Fc}{\partial x_j}$ est plus petit, ce qui est le cas pour les atomes légers dans les structures à atomes lourds*.

2° - Le poids statistique w choisi pour chaque réflexion est plus grand.

RECHERCHE DE LA STRUCTURE

Nous avons déterminé les coordonnées des ions Rb^+ à partir de la projection de la fonction de Patterson sur les plans principaux. On pouvait ensuite espérer trouver les autres positions atomiques à partir de la projection de la densité électronique, suivant l'axe |010|, qui est centrée, en attribuant aux facteurs Fo(hkl) le signe de la contribution des atomes lourds F_{Rb}(hkl). La "fonction signe" ainsi obtenue au photosommateur de Von Eller, ne nous a pas permis de déterminer les positions atomiques. La contribution des ions Rb^+ dans la diffusion des rayons X, bien qu'importante, (29 % de l'ensemble) ne semble cependant pas suffisante pour imposer son signe à l'ensemble des facteurs Fo(hkl). En effet, pour un nombre important de réflexions, les termes F_{Rb_1}(hkl)

* En revanche, la déviation standard $\sigma(x_j)$ de l'atome lourd est très inférieure à la valeur moyenne qu'elle prend pour les autres atomes.

et $F_{Rb_2}(hkl)$ sont de signe opposé ; la contribution globale $F_{Rb}(hkl)$ est alors très faible devant Fo(hkl). Seule, l'interprétation simultanée des fonctions de Patterson et de densité électronique tridimensionnelles*, en introduisant les phases imposées par les ions Rb^+, nous a permis de résoudre la structure. Parmi les nombreux maximums observés sur ces dernières, seuls ceux qui paraissent appartenir aux pseudo-atomes Rb*C, Rb*N, Rb*O, ont été pris en considération. Nous avons pu mettre ainsi en évidence six atomes de la partie centrale de la molécule. Un nouveau calcul de la densité électronique a été effectué en prenant comme nouvelles valeurs des phases φ, celles déduites des résultats précédents. En opérant de la sorte, nous avons finalement abouti, après trois cycles d'approche successifs, à une hypothèse de structure. L'affinement de cette dernière, par la méthode des "moindres carrés" sur l'ordinateur IBM 1620, a pu être conduit jusqu'à une valeur du coefficient de reliabilité R égal à 13,8. Les distances interatomiques, en général peu satisfaisantes, nous ont amenés à reprendre les mesures à partir d'un nouveau cristal plus petit que le précédent, afin de diminuer l'importance de l'absorption. La valeur du coefficient R, après affinement, est ainsi descendue jusqu'à 11,8. L'affinement a ensuite été poursuivi sur l'IBM 360-44, en faisant intervenir les coefficients d'agitation thermique anisotropes. La valeur finale du facteur de reliabilité est R = 9,73.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les paramètres de la maille ont été déterminés

---

* Nous remercions vivement Mle STORA qui a bien voulu mettre à notre disposition un ordinateur IBM 704 pour effectuer nos calculs.

au moyen d'une chambre de Bragg de 240 mm de diamètre, par mesure des interstrates et par l'indexation des taches du plan équatorial.

Les intensités I des faisceaux de rayons X diffractés ont été déduites des densités de noircissement d des réflexions recueillies sur les rétigrammes de DE JONG :

$$I = r^d \quad \text{où} \quad r = 1,20$$

Les carrés de facteurs de structures $|Fo(hkl)|^2$ ont été calculés en corrigeant les valeurs des intensités des facteurs de LORENTZ et de la polarisation.

Aucune correction d'absorption n'a été effectuée ; de même, nous n'avons pas tenu compte des phénomènes de dispersion anormale.

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Le sel birubidique $Rb_2H_2Y.2H_2O$ cristallise difficilement à partir de solutions aqueuses très concentrées. Les cristaux ont la forme de plaquettes qui se clivent mal et sont fréquemment maclées.

Le groupe spatial est $P2_1$ et il y a deux molécules par maille ; les paramètres de la maille sont les suivants :

$a = 12,50 \pm 0,02$ Å $\quad b = 8,12 \pm 0,02$ Å

$c = 7,65 \pm 0,02$ Å $\quad \beta = 95° \pm 0°5 \quad V = 772$ Å^3

Les densités calculées et expérimentales sont en bon accord :

$$d_{calc.} = 2,14 \qquad d_{mes.} = 2,17$$

$$F_{000} = 492$$

Le nombre de réflexions indépendantes observées est de 1214 dont seulement 79 ne sont pas mesurables. Le nombre de réflexions dans la sphère de résolution du cuivre (λ Cu = 1,541 Å) est voisin de 1760.

Les rétigrammes de DE JONG sont perpendiculaires à l'axe |010| du réseau réciproque. Les positions atomiques en fraction de maille et les facteurs d'agitation thermique anisotropes βij sont rassemblés dans le premier tableau. Nous n'avons pas représenté ici les ellipsoïdes d'agitation thermique, peu significatifs pour les atomes légers ; c'est pourquoi nous donnons, à titre indicatif, les valeurs des coefficients d'agitation thermique isotropes Bi de DEBYE-WALLER.

Les distances et angles interatomiques et leur déviation standard sont donnés dans un second tableau et sont représentés sur la figure 3.

Les déviations standards sont relativement élevées par suite de la présence :

1° - des deux atomes lourds diffusant à eux seuls 29 % de l'énergie.

2° - d'un certain nombre de réflexions très intenses pour lesquelles $\Delta F/F$ est beaucoup plus grand que pour l'ensemble des autres réflexions. Il en résulte que les facteurs de pondération w, calculés d'après le schéma :

$$w = \frac{Fo^2 \text{ max}}{10\ Fo^2}$$

se trouvent surestimés.

	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{12}	β_{33}	$2\beta_{12}$	$2\beta_{23}$	$2\beta_{13}$	Bi
Rb(1)	0.0401	0.3843	0.0806	0.0049	0.0088	0.0059	0.0007	0.0037	0.0010	2.66
Rb(2)	0.4746	-0.0006	0.8989	0.0031	0.0089	0.0091	-0.0018	0.0094	-0.0012	2.56
O (1)	0.2334	0.1945	0.8837	0.0064	0.0214	0.0144	-0.0199	0.0516	-0.0054	4.64
O (2)	0.3868	0.3290	0.8783	0.0038	0.0105	0.0083	-0.0131	0.0065	-0.0055	3.19
C (1)	0.2922	0.3072	0.8275	0.0031	0.0133	0.0069	0.0042	-0.0009	-0.0071	2.67
C (2)	0.2456	0.4320	0.7002	0.0028	0.0092	0.0094	-0.0055	-0.0009	-0.0001	2.11
N (1)	0.3261	0.5627	0.6637	0.0019	0.0098	0.0025	-0.0007	0.0134	-0.0020	1.93
C (3)	0.4113	0.4912	0.5557	0.0012	0.0109	0.0078	-0.0038	-0.0131	0.0097	2.31
C (4)	0.5106	0.5928	0.5862	0.0028	0.0131	0.0059	0.0105	-0.0056	0.0025	2.61
O (3)	0.5203	0.6788	0.7142	0.0015	0.0160	0.0102	-0.0049	-0.0386	-0.0034	2.89
O (4)	0.5826	0.5671	0.4767	0.0039	0.0182	0.0076	0.0005	-0.0161	0.0134	3.05
C (5)	0.2743	0.7130	0.5893	0.0016	0.0064	0.0035	0.0069	-0.0002	-0.0061	1.91
C (6)	0.2005	0.6695	0.4352	0.0016	0.0066	0.0023	-0.0056	0.0088	-0.0103	1.78
N (2)	0.1770	0.8197	0.3296	0.0015	0.0071	0.0015	0.0012	0.0117	0.0002	1.56
C (7)	0.1482	0.9677	0.4354	0.0031	0.0059	0.0067	0.0020	-0.0042	-0.0013	2.17
C (8)	0.0778	1.0858	0.3290	0.0036	0.0087	0.0059	-0.0006	0.0021	0.0080	2.67
O (5)	0.0426	1.2098	0.4070	0.0055	0.0124	0.0053	0.0103	0.0029	-0.0035	3.31
O (6)	0.0567	1.0472	0.1807	0.0057	0.0118	0.0083	0.0026	-0.0203	-0.0084	4.00
C (9)	0.2637	0.8582	0.2114	0.0025	0.0141	0.0019	-0.0098	-0.0107	0.0144	2.03
C(10)	0.2584	0.7412	0.0609	0.0025	0.0100	0.0043	-0.0034	0.0188	0.0010	1.61
O (7)	0.1720	0.6756	0.0260	0.0022	0.0157	0.0069	-0.0186	-0.0234	0.0042	2.98
O (8)	0.3448	0.7272	-0.0162	0.0021	0.0150	0.0071	-0.0013	-0.0094	0.0046	2.95
w_1	0.0385	1.1758	0.7455	0.0039	0.0114	0.0067	-0.0027	0.0001	0.0012	3.40
w_2	0.7208	0.8151	0.7615	0.0029	0.0270	0.0100	-0.0014	-0.0062	-0.0021	3.80

TABLEAU I

II - CONFIGURATION MOLECULAIRE ; LIAISONS INTERATOMIQUES

Les projections de la structure parallèlement aux axes |010| et |001| sont représentées sur la figure 1. Nous désignerons les deux molécules homologues d'une même maille par I et I'. La structure est de type ionique, la cohésion du cristal étant assurée par les interactions entre les ions Rb^+, les molécules d'eau et les molécules ioniques H_2Y^{2-}. Il n'y a pas de liaison possible entre deux groupements COO appartenant à deux espèces ioniques H_2Y^{2-} voisines. Ceci rend improbable la présence de groupements COOH, qui sont habituellement liés aux groupements COO^- voisins, par des liaisons hydrogène intermoléculaires (voir chapitre II).

La molécule, dont la configuration générale est représentée sur la figure 2, possède un pseudoaxe de symétrie binaire perpendiculaire au plan moyen de la chaîne centrale N(1) C(5) C(6) N(3), au milieu de la liaison C(5)-C(6). On peut donc considérer que la molécule, primitivement centrosymétrique (symétrie $\frac{2}{m}$), déformée par les contraintes cristallines, a perdu son plan de symétrie par suite d'une légère torsion autour de l'axe C(5)-C(6). Cette torsion amène, en particulier, les atomes N(1) et N(2) à se trouver d'un même côté du plan moyen de la chaîne centrale, les atomes C(5) et C(6) étant situés de l'autre côté. Il en résulte en outre, que les ions Rb_1^+ et Rb_2^+ qui, normalement, devraient se trouver sur le plan de symétrie de la molécule, s'écartent légèrement du plan moyen ; ils restent situés toutefois à des distances très voisines du milieu I (à 4,86 Å et 4,88 Å respectivement).

L'équation du plan moyen du groupement N(1) C(5) C(6) N(2) est la suivante :

$$0{,}833\ x - 0{,}0167\ y - 0{,}5486\ z - 0{,}0632 = 0$$

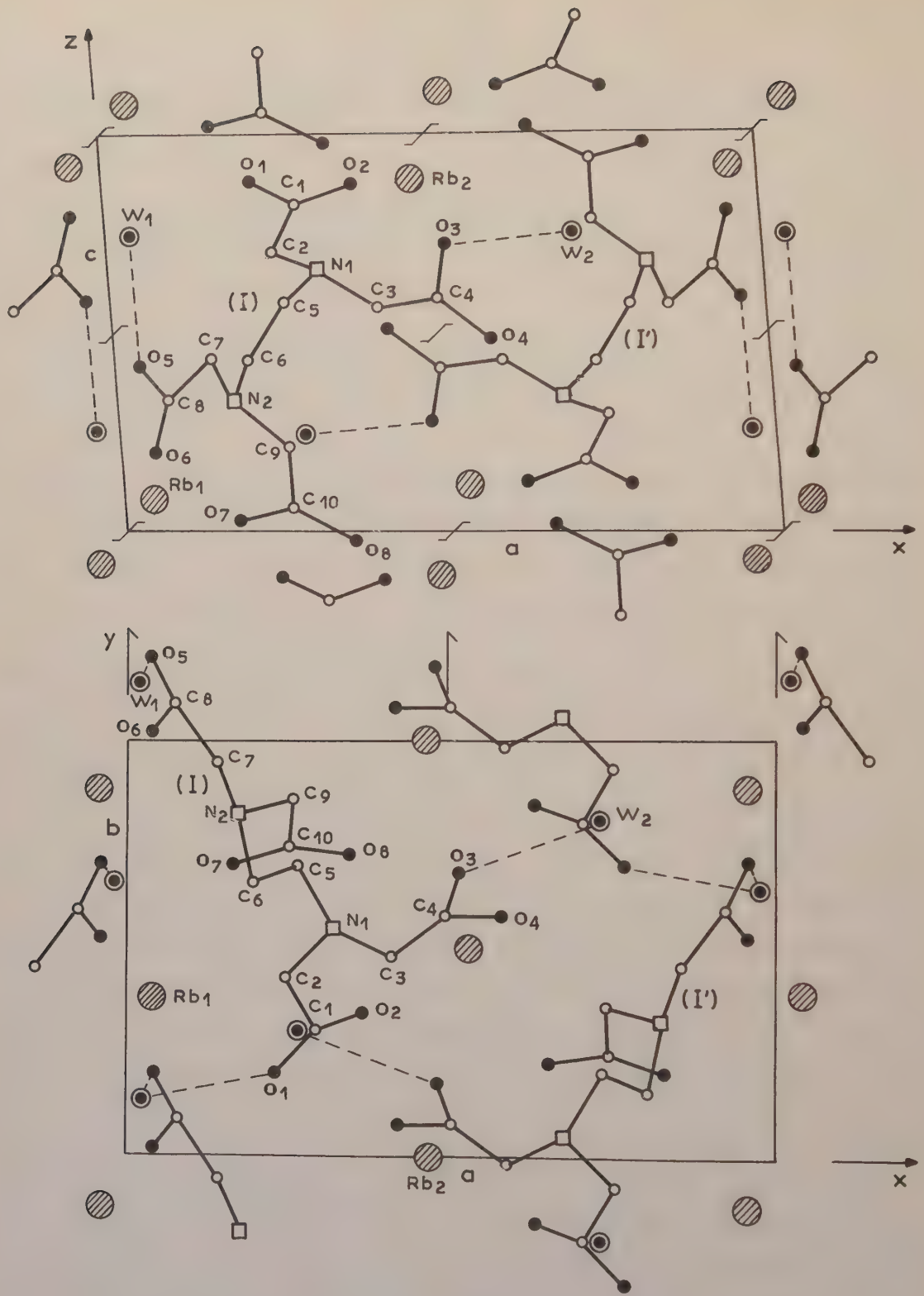


FIGURE 1 : (a) En haut : projection de la structure parallèlement à l'axe |010|
(b) En bas : projection de la structure parallèlement à l'axe |001|.

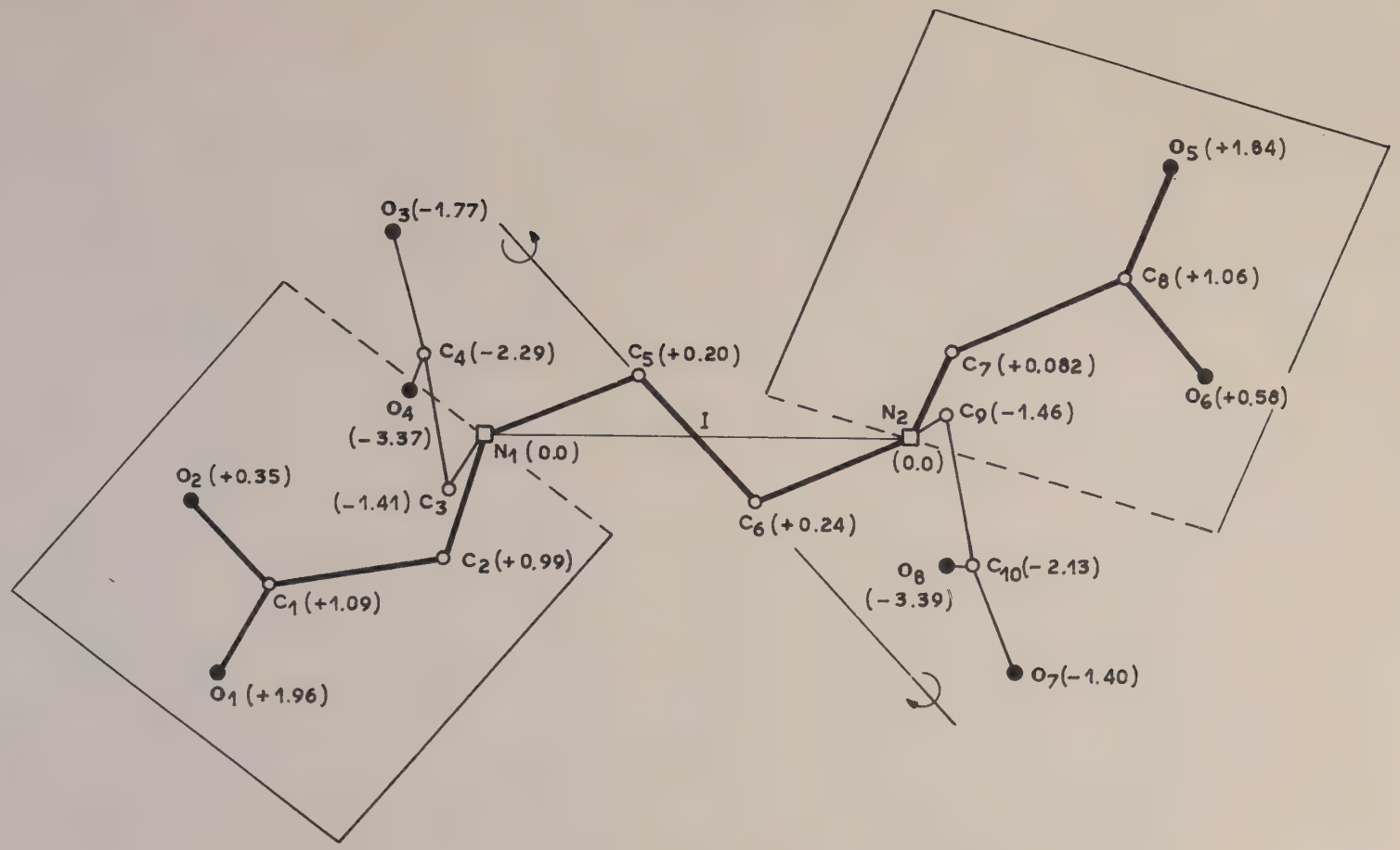


FIGURE 2 : Projection de la molécule sur le plan moyen de la chaîne centrale N(1) C(5) C(6) N(2). (Les valeurs entre parenthèses représentent les distances en Å, des atomes à ce plan).

DISTANCES ET ANGLES INTERATOMIQUES

	l Å	σ(l) Å		l Å	σ(l) Å
C(1)-O(1)	1,248	0,021	C (4)-O (3)	1,207	0,021
C(1)-O(2)	1,257	0,023	C (4)-O (4)	1,247	0,022
C(8)-O(5)	1,252	0,020	C(10)-O (7)	1,232	0,018
C(8)-O(6)	1,209	0,020	C(10)-O (8)	1,235	0,018
C(1)-C(2)	1,519	0,024	C (3)-C (4)	1,507	0,023
C(7)-C(8)	1,532	0,022	C (9)-C(10)	1,492	0,023
N(1)-C(1)	1,487	0,020	N (2)-C (6)	1,489	0,017
N(1)-C(3)	1,464	0,019	N (2)-C (7)	1,490	0,019
N(1)-C(5)	1,491	0,018	N (2)-C (9)	1,446	0,021
C(5)-C(6)	1,537	0,019			

	α°	σ(α)°		α°	σ(α)°		α°	σ(α)°
O(1)-C (1)-O(2)	123,2	1,6	O(2)-C (1)-C (2)	117,4	1,5	O(1)-C (1)-C(2)	118,5	1,6
O(3)-C (4)-O(4)	124,4	1,6	O(3)-C (4)-C (3)	121,4	1,5	O(4)-C (4)-C(3)	113,4	1,5
O(5)-C (8)-O(6)	125,3	1,5	O(6)-C (8)-C (7)	117,3	1,4	O(5)-C (8)-C(7)	116,5	1,4
O(7)-C(10)-O(8)	127,3	1,4	O(7)-C(10)-C (9)	118,4	1,3	O(8)-C(10)-C(9)	113,5	1,3
C(2)-N (1)-C(3)	108,7	1,1	C(2)-N (1)-C (5)	111,0	1,1	C(3)-N (1)-C(5)	114,7	1,2
C(6)-N (7)-C(7)	114,1	1,2	C(6)-N (2)-C (9)	110,2	1,1	C(7)-N (2)-C(9)	111,3	1,1
C(1)-C (2)-N(1)	109,3	1,3	C(4)-C (3)-N (1)	106,8	1,2	N(1)-C (5)-C(6)	111,3	1,1
N(2)-C (7)-N(8)	110,3	1,2	N(2)-C (9)-C(10)	110,2	1,2	N(2)-C (6)-C(5)	110,2	1,2

TABLEAU II

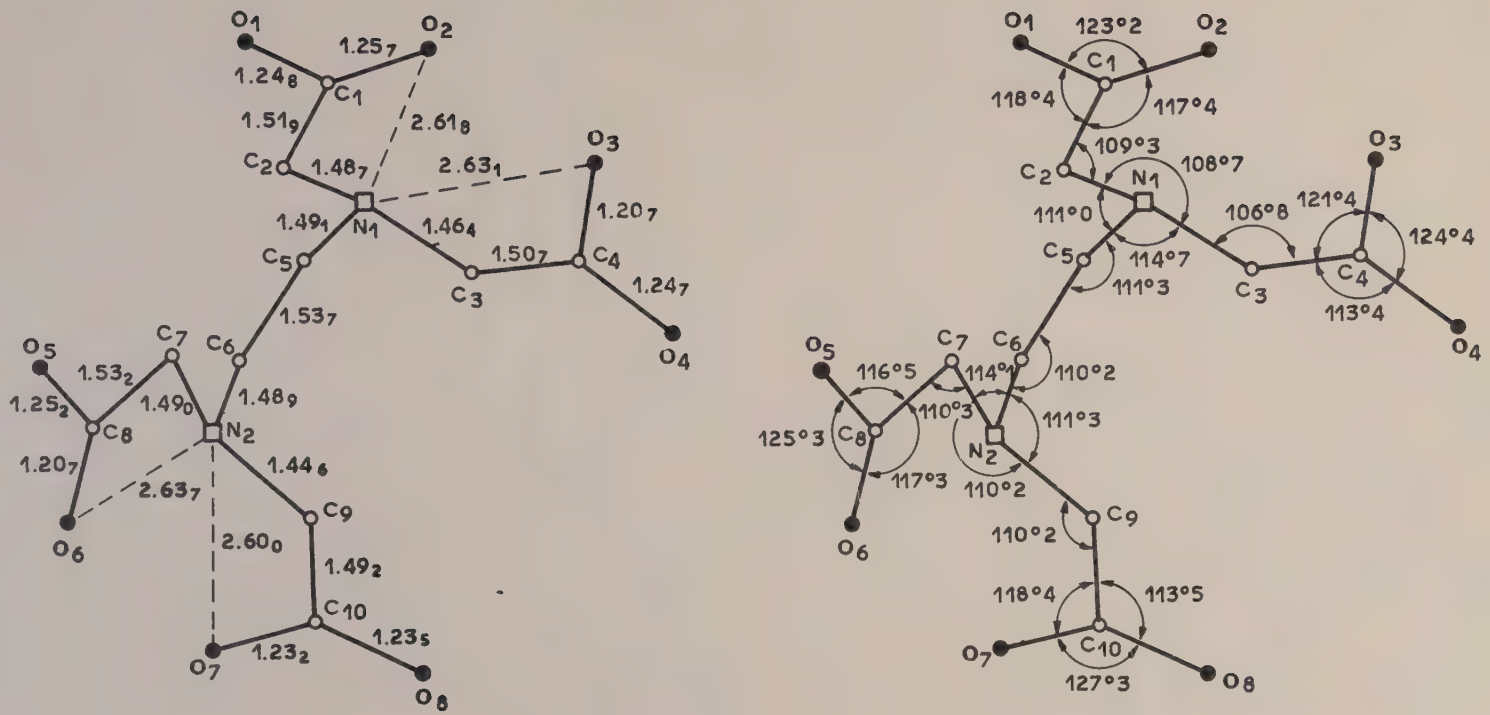


FIGURE 3 : Distances et angles interatomiques pour l'ion H_2Y^{2-}.

Les écarts des atomes à ce plan sont les suivants :

N(1)	+ 0,113 Å	C(5)	- 0,094 Å
N(2)	+ 0,108 Å	C(6)	- 0,127 Å

Les distances et angles interatomiques représentés ci-dessous:

N(1)-C(5)	$1,49_1$ Å	N(2)-C(6)	$1,48_9$ Å	C(5)-C(6)	$1,53_7$ Å
N(1)-C(5)-C(6)	111°3	N(2)-C(6)-C(5)	110°2		

s'accordent avec les valeurs habituelles de ces groupements.

Les atomes d'azote N(1) et N(2) sont coordonnés tétraédriquement ainsi que l'attestent les valeurs des distances C-N et des angles C-N-C reportées ci-dessous :

N(1)-C(2)	$1,48_7$ Å	N(1)-C(3)	$1,46_4$ Å	N(1)-C(5)	$1,49_2$ Å
N(2)-C(6)	$1,48_9$ Å	N(2)-C(7)	$1,49_0$ Å	N(2)-C(9)	$1,44_6$ Å

C(2)-N(1)-C(3)	108°7	C(2)-N(1)-C(5)	111°0
C(3)-N(1)-C(5)	114°7	C(6)-N(2)-C(7)	114°1
C(6)-N(2)-C(9)	110°2	C(7)-N(2)-C(9)	111°3

Les distances C-N sont en moyenne de 1,48 $\pm$ 0,02 Å si l'on excepte la liaison N(2)-C(9) anormalement courte. Les angles C-N-C, en moyenne de 111°5 $\pm$ 3° correspondent, sans aucun doute, à des atomes d'azote quaternaires. Ce résultat est extrêmement important car il établit, d'une manière irréfutable, l'existence d'atomes d'azote protonés. Nos hypothèses sur le site de protonation des acides APC et de leurs sels se trouvent ainsi, une nouvelle fois, confirmées.

Les groupements carboxylates $C - C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$ sont plans ; les écarts des atomes à leur plan moyen sont, dans tous les cas, inférieurs à 0,02 Å. Les distances et angles interatomiques sont rassemblés ci-après :

C(1)-O(1) $1,24_8$ Å	C(1)-O(2) $1,25_7$ Å	C(1)-C(2) $1,51_9$ Å
C(4)-O(4) $1,24_7$ Å	C(4)-O(3) $1,20_7$ Å	C(3)-C(4) $1,51_5$ Å
C(8)-O(5) $1,25_2$ Å	C(8)-O(6) $1,20_9$ Å	C(7)-C(8) $1,52_8$ Å
C(10)-O(8) $1,23_5$ Å	C(10)-O(8) $1,23_2$ Å	C(9)-C(10) $1,49_2$ Å

O(1)-C(1)-O(2) 123°2	O(3)-C(4)-O(4) 124°4
O(5)-C(8)-O(6) 125°3	O(7)-C(10)-O(8) 127°3
O(2)-C(1)-C(2) 117°4	O(3)-C(4)-C(3) 121°4
O(6)-C(8)-C(7) 117°3	O(7)-C(10)-C(9) 118°4
O(1)-C(1)-C(2) 118°5	O(4)-C(4)-C(3) 113°4
O(5)-C(8)-C(7) 116°5	O(8)-C(10)-C(9) 113°5

Les distances C-C sont en moyenne de 1,51 $\pm$ 0,02 Å et les distances C-O de 1,245 $\pm$ 0,015 Å si l'on exclut les liaisons très courtes C(4)-O(3) et C(8)-O(6). On peut remarquer que ces dernières sont proches des distances des groupements cétoniques C=O. L'absence de liaisons C-O voisines de 1,30 Å exclut toutefois l'existence de groupement COOH. Les angles O-C-O sont en moyenne de 125° $\pm$ 2°, les angles O-C-C sont de 119°5 $\pm$ 2° pour les angles internes et de 115°5 $\pm$ 2°5 pour les angles externes.

Il y a accord satisfaisant entre nos valeurs et celles trouvées pour d'autres composés à azote quaternaire, pour lesquels les distances C-N sont proches de 1,49 Å et les angles C-N-C voisins de 111° (41). Un grand nombre de structures cristallines d'aminoacides a été déterminé jusqu'à ce jour (25, 53, 56). Les valeurs moyennes des distances et angles interatomiques de ces composés sont les suivantes :

C-N	1,49 $\pm$ 0,02 Å	O_e-C-O_i	125° $\pm$ 3°
C-C(C-COO)	1,52 $\pm$ 0,015 Å	C -C-O_i	119°5 $\pm$ 2°5
C-O	1,245 $\pm$ 0,025 Å	C -C-O_e	116°5 $\pm$ 2°5

où C-C-O_i et C-C-O_e représentent les angles internes et externes respectivement. Des fluctuations importantes autour des valeurs moyennes, notamment pour les distances C-O et les angles O-C-O, sont parfois mises en évidence, sans qu'une explication valable puisse en être donnée.

Les groupements N-C-COO du sel birubidique de l'EDTA sont approximativement plans ; les équations des plans moyens et les écarts en Å des atomes à ces plans sont donnés ci-dessous :

Groupement O(1)C(1)O(2)C(2)N(1)

$$0{,}3273\,x - 0{,}5663\,y - 0{,}7561\,z + 5{,}189 = 0$$

O(1)	- 0,028	C(1)	0,026
O(2)	0,009	C(2)	0,024
		N(1)	- 0,027

Groupement O(5)C(6)C(8)C(7)N(2)

$$0{,}8333\,x + 0{,}5505\,y - 0{,}2413\,z - 4{,}408 = 0$$

O(5)	- 0,026	C(8)	0,023
O(6)	0,002	C(7)	0,023
		N(2)	0,023

Groupement O(3)C(4)O(4)C(3)N(1)

$$0{,}2940\,x - 0{,}7447\,y + 0{,}5970\,z - 0{,}849 = 0$$

O(3)	0,078	C(4)	0,004
O(4)	- 0,052	C(3)	0,124
		N(1)	- 0,155

Groupement O(7)O(8)C(10)C(9)N(2)

$$0{,}3863\,x - 0{,}7586\,y + 0{,}5225\,z + 3{,}066 = 0$$

O(7)	- 0,158	C(9)	- 0,014
O(8)	0,188	C(10)	- 0,143
		N(2)	0,117

Les écarts au plan moyen ne sont pas significatifs* pour les groupements O(1) C(1) O(2) C(2) N(1) et O(5) C(6) C(8) C(7) N(2). Les deux autres groupements, en revanche, ne peuvent être considérés comme plans.

LIAISONS HYDROGENE INTERNES

Les liaisons hydrogène de type à la fois intra et intermoléculaire sont assurées par les groupements NH^+ et les molécules d'eau.

La position des atomes d'hydrogène ne pouvant être précisée, on ne peut qu'émettre des hypothèses sur la force des interactions entre chaque groupement NH^+ et les groupements COO^- voisins. Les distances $NH^+ \ldots O$ sont les suivantes :

$N^+(1)H_1 \ldots \bar{O}(2)$	$= 2,61_8$ Å	$N^+(2)H_2 \ldots \bar{O}(6)$	$= 2,63_7$ Å
$N^+(1)H_1 \ldots \bar{O}(3)$	$= 2,63_1$ Å	$N^+(2)H_2 \ldots \bar{O}(7)$	$= 2,60_0$ Å
$N^+(1)H_1 \ldots \bar{O}(8,I+c)$	$= 2,73_8$ Å	$N^+(2)H_2 \ldots \bar{O}(9,I'-a)$	$= 2,98_3$ Å

Il apparaît donc comme fort probable que les liaisons hydrogène sont de type trifide**. Les atomes d'hydrogène sont situés au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par l'atome d'azote chargé positivement et les trois atomes d'oxygène chargés négativement (voir figure 4).

Les deux liaisons les plus fortes, de type intramoléculaire, sont établies avec les groupements COO^- voisins.

---

* L'application du test de PEARSON montre que la probabilité pour que les écarts soient significatifs est inférieure à 0,05.

** Rappelons que, pour toutes les espèces ioniques des acides APC en solution aqueuse, l'atome d'hydrogène est engagé dans des liaisons hydrogène trifides.

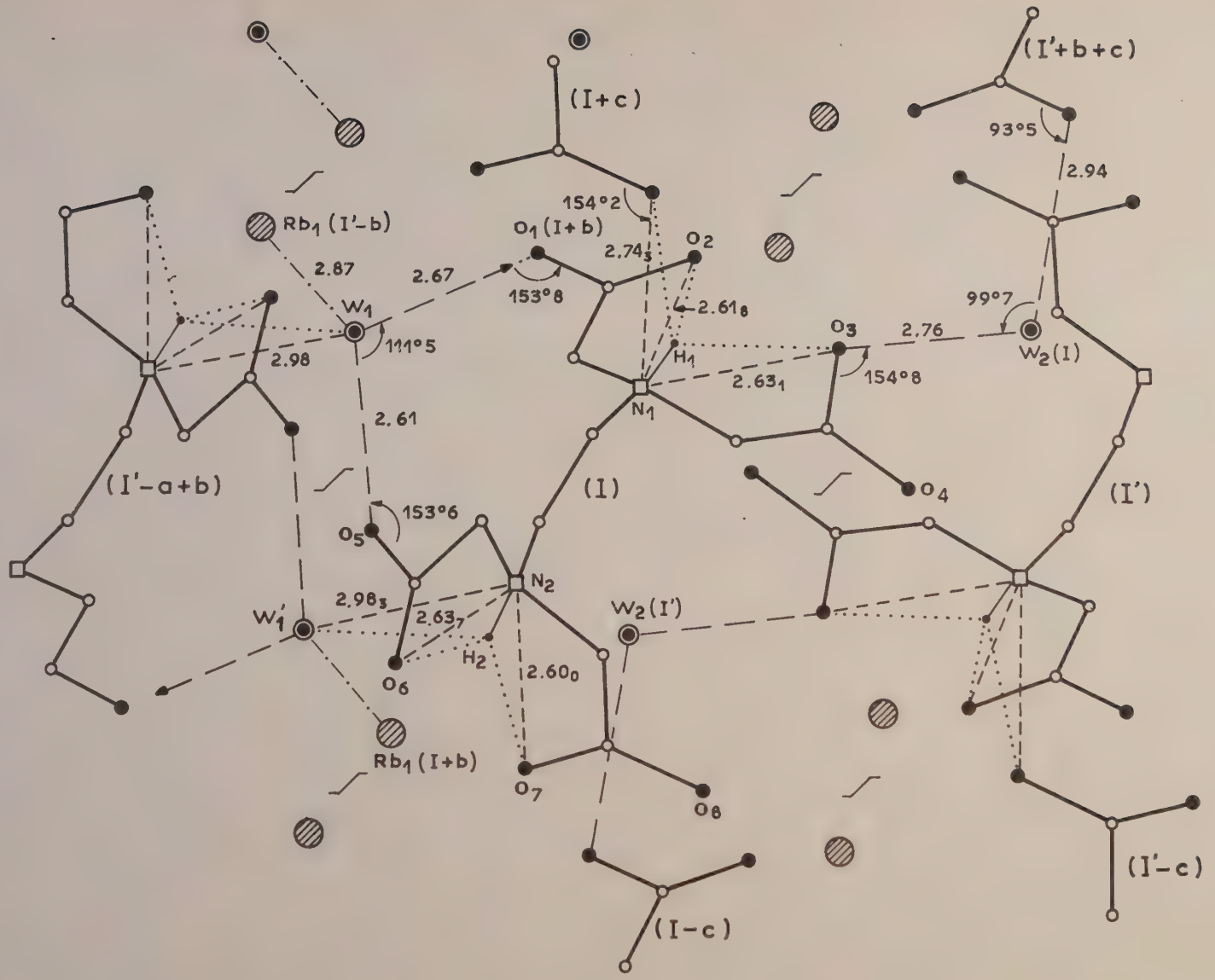


FIGURE 4 : Liaisons hydrogène intramoléculaires $NH^{+}...^{-}OOC$ et liaisons avec les molécules

Les distances $NH^+ \ldots {}^-O$, pratiquement identiques, ne permettent pas de mettre en évidence une liaison préférentielle. Rappelons que la distance $NH^+ \ldots {}^-O$, entre les groupements NH^+ et COO^- de l'acide nitrilotriacétique, est également de 2,63 Å (97).

La troisième liaison de type intermoléculaire, forte pour le premier groupement NH^+, établit un pont hydrogène avec un groupement COO^- d'une molécule voisine. Elle est nettement plus faible pour le second groupement NH^+, lié à une molécule d'eau w_1. La valeur moyenne de la distance $NH^+ \ldots {}^-O$, établie à partir d'un très grand nombre de composés aminés, par WALLWORK (107), est de 2,83 $\pm$ 0,12 Å pour des liaisons intermoléculaires.

Les divers résultats expérimentaux ne permettent pas de dégager une idée précise sur la force relative des liaisons hydrogène intramoléculaires. L'hypothèse, selon laquelle les groupements N-C-COO plans correspondent aux liaisons hydrogène les plus courtes, est contredite par l'équivalence des liaisons $NH^+ \ldots {}^-O$. En outre, les valeurs des distances interatomiques ne sont pas suffisamment précises pour que les fluctuations des distances C-O autour d'une valeur moyenne puissent donner des indications valables sur la force relative des liaisons hydrogène.

III - INTERACTIONS AVEC LES MOLECULES D'EAU ET LES IONS RUBIDIUM

Les deux molécules d'eau que nous désignons conventionnellement par w_1 et w_2 sont très dissemblables. La première, w_1, joue sans doute un rôle important dans la cohésion cristalline. Elle réunit une molécule I à son homologue (I+b), décalée d'une période suivant |010| par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène très fortes de

2,61 Å et 2,67 Å respectivement. (La moyenne des distances O-H...O établie pour un grand nombre de composés est 2,75 $\pm$ 0,13 Å). En outre :

- elle établit une liaison hydrogène plus faible avec le groupement NH^+ de la molécule (I'-a+b) ainsi que nous l'avons déjà souligné.

- elle est fortement liée à l'ion Rb^+ (1,I'-a+b)

Les distances et angles interatomiques sont les suivants :

O(5,I)...H-w_1	= 2,61Å	O(5,1)..H-w_1-H..O(1,I+b)	=111°5
w_1-H.....O(1,I+b)	= 2,67Å	C(8)...O(5)...w_1	=153°6
w_1.....H-N(1,I'-a+b)	= 2,98Å	C(1,I+b)..O(1,I+b)..w_1	=153°8
w_1.....Rb^+_1(1,I'-a+b)	= 2,88Å		

La deuxième molécule d'eau w_2 n'est liée à aucun ion rubidium. Elle établit un pont par liaison hydrogène, assez lâche, entre la molécule I et son homologue (I'+b+c)

O(3,I)...H-w_2	= 2,76 Å
w_2-H.....O(1,I'+b+c)	= 2,94 Å
O(3,I)...w_2...O(1,I'+b+c)	= 99°7
C(4)O(3)....H-w_2	= 154°8

L'une des liaisons est assez forte, l'autre est beaucoup plus faible. Ce cas se présente assez fréquemment. Il arrive même qu'une molécule d'eau soit simplement coordonnée par liaison hydrogène à un seul groupement (5).

Dans le cas présent, la molécule d'eau w_2 peut être considérée comme de l'eau zéolithique dont la présence

n'est pas indispensable à la stabilité de l'édifice cristallin. Ce fait semble confirmé par l'existence de deux paliers de déshydratation, l'un vers 80°C, l'autre vers 145°C, pouvant correspondre au départ des molécules w_2 et w_1, respectivement.

ENTOURAGE DES IONS RUBIDIUM

L'assemblage des espèces ioniques H_2Y^{2-} autour des ions rubidium se fait de telle sorte que le centre de chacune d'elles soit équidistant des ions Rb_1^+ et Rb_2^+. Chaque molécule ayant une certaine rigidité par suite des liaisons intramoléculaires $NH^+ \ldots {}^-O$, il en résulte que cet assemblage est très irrégulier ainsi qu'on peut le constater sur la figure 5. Parmi les atomes d'oxygène qui sont les plus proches voisins des ions rubidium, seuls quelques uns leur sont effectivement coordonnés.

Les distances $Rb_1^+ \ldots {}^-O$ et $Rb_2^+ \ldots {}^-O$ correspondantes sont les suivantes :

$Rb_1^+ \ldots {}^-O(6,I'-a-c)$	= 2,69 Å	$Rb_2^+ \ldots {}^-O_2(I'+c)$	= 2,79 Å
$Rb_1^+ \ldots {}^-O(6,I-b)$	= 2,84 Å	$Rb_2^+ \ldots {}^-O_8(I-b+c)$	= 2,82 Å
$Rb_1^+ \ldots {}^-O(5,I-b)$	= 2,87 Å	$Rb_2^+ \ldots {}^-O_2(I)$	= 2,89 Å
$Rb_1^+ \ldots w_1(I'-a)$	= 2,88 Å	$Rb_2^+ \ldots {}^-O_3(I)$	= 3,01 Å
$Rb_1^+ \ldots {}^-O(7,I)$	= 2,90 Å	$Rb_2^+ \ldots {}^-O_4(I')$	= 3,02 Å
		$Rb_2^+ \ldots {}^-O_6(I')$	= 3,06 Å

Les distances $Rb^+ \ldots {}^-O$ sont généralement comprises entre 2,75 Å et 3,10 Å (38, 40). Dans la plupart des structures ioniques, l'ion Rb^+ est coordonné à huit ou neuf atomes chargés négativement qui forment autour de lui

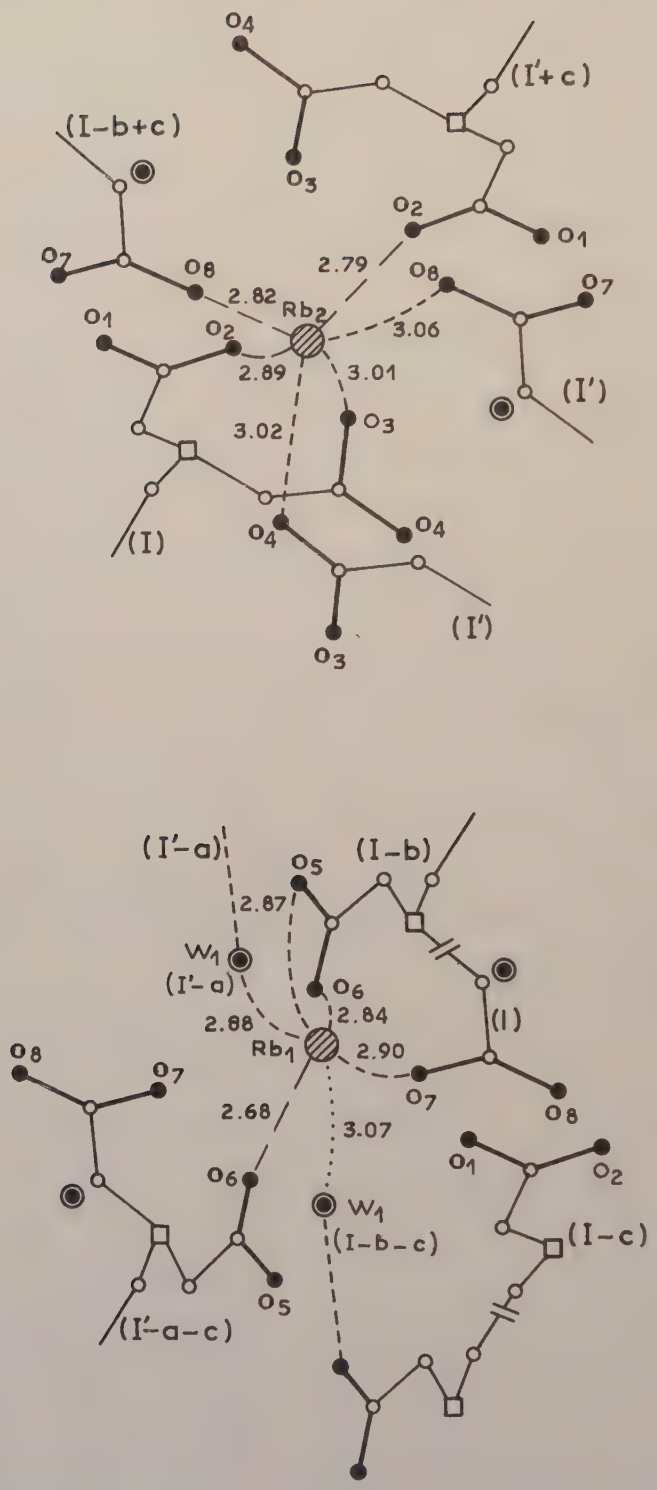


FIGURE 5 : Entourage des ions Rubidium ; ion Rb_2^+ en haut et ion Rb_1^+ en bas

une figure géométrique à peu près régulière.

Pour l'ion Rb_1^+ pentacoordonné, on remarque une liaison très courte $Rb_1^+ \ldots O_6^-$ de 2,69 Å, placée dans le prolongement du groupement $C'_8\ O'_6$; les quatre autres liaisons à peu près équivalentes, sont également fortes. L'ion Rb_1^+ n'est directement lié qu'à une seule molécule d'eau w_1(I'-a). La deuxième molécule d'eau w_1(I-b-c), bien qu'à 3,07 Å seulement de l'ion Rb_1^+, ne peut lui être liée, puisqu'elle est déjà tétracoordonnée.

L'ion Rb_2^+, en revanche, n'est pas hydraté. Les trois liaisons les plus courtes sont relativement fortes ; les autres, inférieures à 3,06 Å, sont plus faibles.

En résumé, la structure du sel $Rb_2H_2Y.2H_2O$ avec celle de l'acide nitrilotriacétique établit définitivement l'existence des acides APC et de leurs sels sous la forme d'ions bipolaires. Elle met en outre en évidence l'existence de liaisons hydrogène fortes de type trifide entre chaque groupement NH^+ et les groupements COO^- voisins analogues à celle existant en solution aqueuse.

-=-=-=-=-=-

CHAPITRE IV

SELS ET COMPLEXES ARGENTIQUES DES ACIDES ADA, NTA et EDTA A L'ETAT SOLIDE ET EN SOLUTION AQUEUSE

--=-=-=-=--

Nous avons vu, au chapitre I, que tous les cations polyvalents donnent, avec les acides APC, des complexes chélatés, stables en solution aqueuse, et que la structure de ces complexes subsiste généralement à l'état cristallin. Les complexes et sels argentiques des acides APC n'ont pratiquement pas été étudiés en solution aqueuse et à l'état solide.

Nous avons montré, dans notre étude par spectroscopie infrarouge, que les composés argentiques des acides APC étaient des sels de structure analogue à celles des sels alcalins correspondants.

En solution aqueuse, l'EDTA donne, avec les ions Ag^+, les complexes AgY^{3-} et $AgHY^{2-}$ (7). Par ailleurs, on sait que tous les aminoacides forment des complexes 1:1 et 1:2 avec les ions Ag^+. Il était donc intéressant d'examiner dans le détail, la formation, la stabilité et la configuration des composés argentiques des acides APC en solution.

I - NATURE ET PROPRIETES DES SELS D'ARGENT DES ACIDES AMINO-POLYCARBOXYLIQUES A L'ETAT SOLIDE.

Nous exposeront très brièvement ici, les conditions expérimentales de préparation des sels argentiques des acides

ADA, EDTA et NTA, ainsi que les propriétés physicochimiques de ces sels. Ce travail se trouve résumé dans une de nos publications (42).

Les divers sels argentiques ont été obtenus par précipitation, lors du mélange en proportions variables de solutions de nitrate d'argent et de solutions de complexon à différents pH. Il en résulte, en fait, un mélange de deux sels, dont les proportions respectives dépendent du rapport des concentrations initiales en nitrate d'argent et en complexon et du pH de cette solution. Nous avons pu isoler, en nous plaçant dans des conditions expérimentales bien définies, les sels dont les formules sont les suivantes :

ADA - le sel diargentique Ag_2X

EDTA - les sels diargentique et tétraargentique

Ag_2H_2Y et $Ag_4Y.H_2O$

NTA - le sel diargentique Ag_2HZ

Nous n'avons jamais pu obtenir de sels monoargentiques. Nous avons mis en évidence le sel triargentique Ag_3Z du NTA sans, toutefois, réussir à l'isoler.

Le sel triargentique Ag_3HY de l'EDTA ne semble pas devoir exister. L'étude par spectroscopie infrarouge d'un composé de formule voisine de Ag_3HY montre qu'il est, en fait, constitué d'un mélange équimoléculaire des sels Ag_2H_2Y et Ag_4Y (27). Tous les sels argentiques des acides APC sont relativement peu solubles dans l'eau. Nous avons donné les résultats de la solubilité de certains d'entre eux en fonction du pH dans notre mémoire de thèse de spécialité.

Les sels argentiques des acides APC sont thermiquement peu stables et se décomposent d'une manière explosive vers 125°C.

Ils sont photochimiquement très sensibles et noircissent rapidement à la lumière. Leur sensibilité aux radiations ultraviolettes de courte longueur d'onde (2000-2500 Å) est particulièrement grande ; tous ces sels se décomposent alors par décarboxylation. Le rendement quantique est toutefois très faible et dépend de très nombreux facteurs, difficilement identifiables.

II - COMPLEXES ARGENTIQUES DES ACIDES APC EN SOLUTION AQUEUSE.

L'addition d'une solution diluée de nitrate d'argent à une solution de complexon de même concentration, provoque une diminution importante du pH. Elle se traduit, par ailleurs, par une augmentation du potentiel d'oxydoréduction des ions Ag^+ notablement inférieure à l'augmentation obtenue en l'absence de complexon. Dans le cas des espèces ioniques H_2Y^{2-} et HY^{3-} de l'EDTA, ces résultats doivent s'interpréter par les équilibres de complexation suivants (99) :

$$H_2Y^{2-} + Ag^+ \rightleftharpoons AgHY^{2-} + H^+$$

$$HY^{3-} + Ag^+ \rightleftharpoons AgY^{3-} + H^+$$

Les constantes de dissociation des complexes AgY^{3-} et $AgHY^{2-}$ ont été mesurées par SCHWARZENBACH et ANDEREGG, à 20°C et pour une force ionique $\mu = 0,1$; elles sont respectivement égales à $5,8.10^{-8}$ et $8,5.10^{-4}$.

Des équilibres de complexation analogues peuvent être proposés pour la formation de complexes argentiques

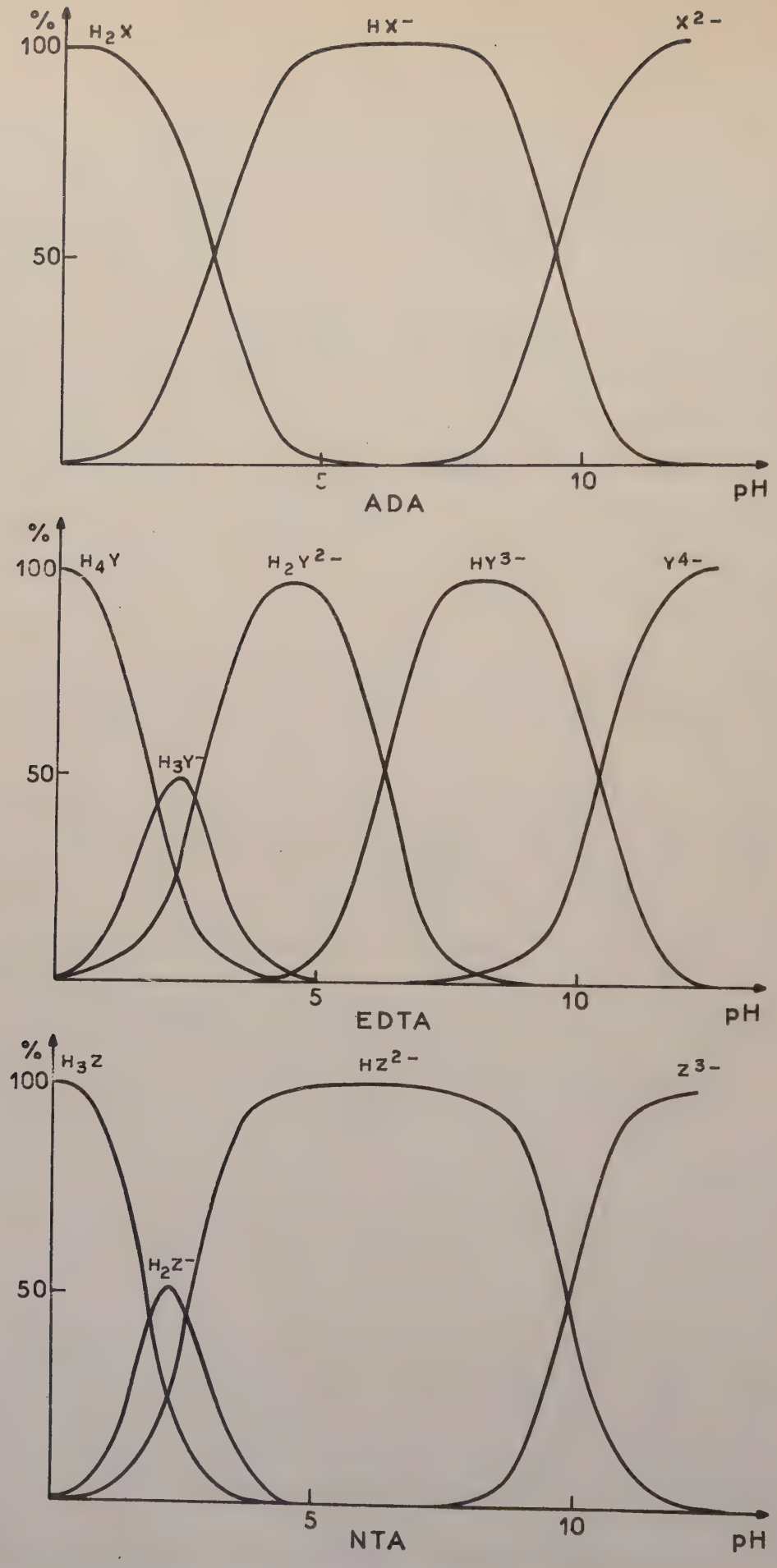


FIGURE 1 : Répartition des diverses espèces ioniques des acides ADA, EDTA et NTA en fonction du pH.

1:1 de l'ADA et du NTA.

Nous avons déterminé les constantes de dissociation des complexes argentiques des acides ADA, EDTA et NTA, par des mesures pHmétriques et potentiométriques. Nous avons ensuite essayé d'attribuer, à tous les complexes formés, une configuration spatiale qui soit en accord avec leur stabilité.

A. PRINCIPE DE LA METHODE

Afin de faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux, il est commode d'étudier la formation des complexes à partir de solutions d'acide APC ne contenant qu'une espèce ionique bien déterminée. Les proportions des diverses espèces ioniques sont en fonction du pH et sont représentées sur la figure 1 pour les trois acides étudiés.

Les espèces ioniques présentes en milieu acide ne donnent aucun complexe avec les ions Ag^+. En milieu basique, la complexation est entravée par la précipitation d'hydroxyde d'argent. Nous avons donc étudié la formation de complexes argentiques à partir de solutions contenant les espèces ioniques suivantes :

ADA	HX^-	solution de	pH	voisin de	6,5
EDTA	H_2Y^{2-}	"	"	"	4,5
	HY^{3-}	"	"	"	7,8
NTA	HZ^{2-}	"	"	"	7,0

Par suite de la faible solubilité des sels argentiques des acides APC, nous n'avons pu étudier que des solutions relativement diluées en réactif. En conséquence, nous avons envisagé, dans une première étude, la formation d'un complexe 1:1 à l'exclusion de tout autre, pour chacune des

espèces ioniques des acides étudiés. Les résultats obtenus n'étant pas très satisfaisants, nous avons supposé, par la suite, la formation d'autres complexes.

Nous n'examinerons pas en détail le calcul des constantes de dissociation pour chacun des complexes étudiés. Nous prendrons donc comme exemple le cas du complexe 1:1 de l'ADA, AgX^- dont l'équilibre de formation est le suivant :

$$H X^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag X^- + H^+$$

Soit k_a la constante apparente* de dissociation du complexe $Ag X^-$:

$$k_a = \frac{(Ag^+)(X^{2-})}{(Ag X^-)}$$

Désignons par $C°_{Ag}$ et $C°_X$ les concentrations initiales en nitrate d'argent et en complexon et par (X) la concentration en ADA non complexé : $(X) = (X^{2-}) + (HX^-) + (H_2X)$.

Nous pouvons écrire :

$$C°_{Ag} = (Ag^+) + (AgX^-)$$

$$C°_X = (X) + (AgX^-)$$

Dans le présent travail, nous avons toujours utilisé des mélanges équimoléculaires. Dans ces conditions, on peut écrire :

$$k_a = \frac{(Ag^+)\left[C°_X - C°_{Ag} - (Ag^+)\right]}{\alpha_2\left[C°_{Ag} - (Ag^+)\right]}$$

---

* Constante ne tenant pas compte du coefficient d'activité $\gamma \pm$ de la solution.

avec $$\alpha_2 = \frac{(X)}{(X^{2-})} = 1 + \frac{(H^+)}{k_2} + \frac{(H^+)^2}{k_1 k_2}$$

k_1 et k_2 étant les constantes de dissociation acides de l'ADA vu précédemment.

Les constantes de dissociation des complexes 1:1 du NTA et de l'EDTA, peuvent être exprimées par des relations du même type. Toutes ces constantes peuvent être obtenues expérimentalement tant qu'il n'y a pas de formation d'hydroxyde d'argent, c'est-à-dire lorsque la relation suivante :

$$(Ag^+)(OH^-) > S_{AgOH}$$

(où S_{AgOH} est le produit de solubilité de l'hydroxyde d'argent) est vérifiée.

B. PARTIE EXPERIMENTALE

Les variations du pH et du potentiel d'oxydoréduction E_{Ag} des ions Ag^+ sont enregistrées simultanément lors de l'addition d'une solution de potasse à des solutions mixtes de nitrate d'argent et de complexon. On en déduit les concentrations en ions Ag^+ et H^+ en solution puisque :

$$pH = - \log (H^+) . \gamma_{\pm}$$

et : $$E_{Ag} = E°_{Ag} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \log C_{Ag} . \gamma_{\pm}$$

où E_{Ag} est le potentiel d'oxydoréduction mesuré et $E°_{Ag}$ le potentiel normal de l'électrode d'argent par rapport à l'électrode de référence dans les conditions expérimentales. $\gamma_{\pm}$ est le coefficient d'activité moyen de la solution.

Appareillage

Nous avons utilisé un pHmètre potentiomètre TACUSSEL TS7 dont la sensibilité est 1/100ème d'unité pH

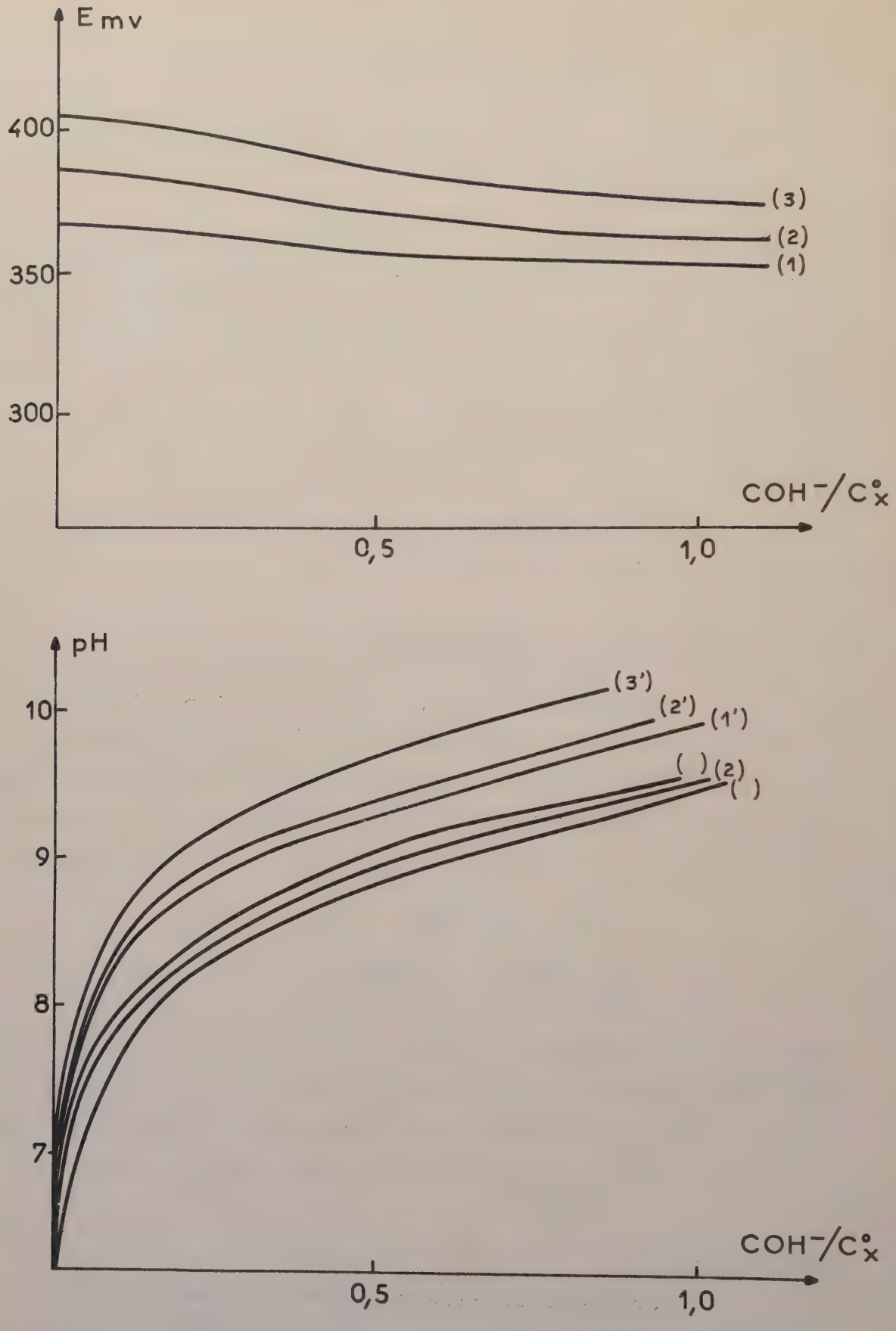


FIGURE 2 : Variation du pH, du potentiel E_{Ag} pour des mélanges ADA-nitrate d'argent.

et un millivolt. Les mesures de pH et du potentiel E_{Ag} sont effectuées grâce à une électrode de verre et une électrode d'argent par rapport à une électrode de référence au calomel. Un pont conducteur contenant une solution saturée de nitrate de potassium empêche la diffusion des ions Cl^- de l'électrode au calomel dans les solutions.

Les mesures ont été effectuées à 20°C et pour une force ionique μ fixée à 0,1 par une solution de nitrate de potassium 0,1 M/l. Dans ces conditions, le coefficient moyen d'activité $\gamma_{\pm}$ est voisin de 0,74. Le potentiel de référence de l'électrode d'argent est alors $E^{\circ}_{Ag} = (564 \pm 1)$ mv.

C. RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons représenté sur les figures 2, 3 et 4, les courbes de variation du pH ainsi que du potentiel d'oxydoréduction E_{Ag} pour les trois acides étudiés. Nous avons désigné par (1), (2), (3) les courbes de variation du pH pour des solutions mixtes de différentes concentrations et par (1'), (2'), (3') les courbes de neutralisation de solutions de complexon de même concentration. La différence de pH entre ces deux types de courbes pour une même quantité d'ions OH^- ajoutée est d'autant plus grande que le complexe formé est plus stable (17). Le potentiel des ions argent E_{Ag} diminue au cours de la neutralisation, mettant en évidence une complexation croissante avec le pH.

Cette diminution est d'autant plus importante que le complexe formé est plus stable et ceci indépendamment du pH.

Pour la neutralisation des solutions, il est préférable d'utiliser des bases telles que RbOH ou KOH plutôt que NaOH. En effet, la perméabilité de la membrane de

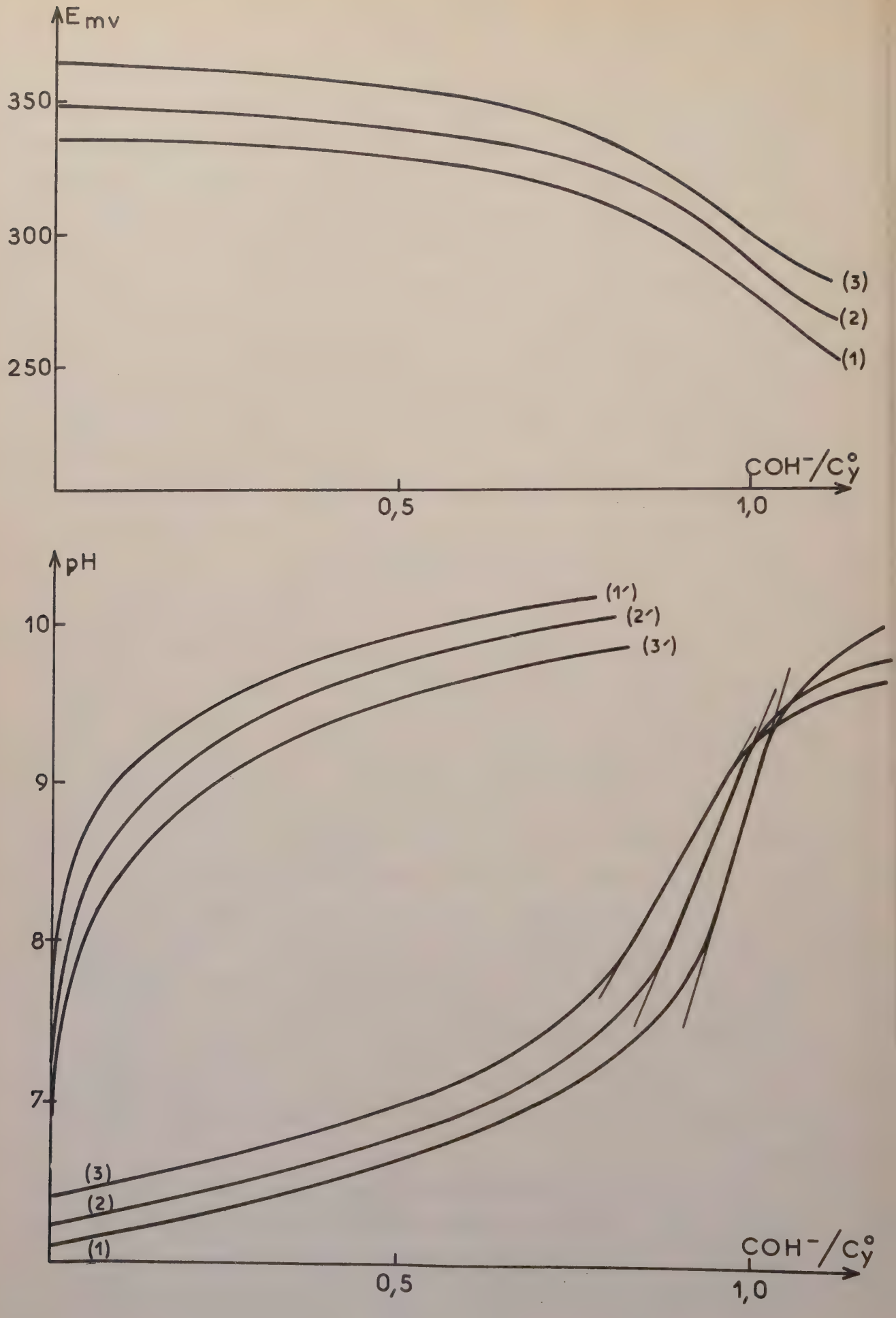
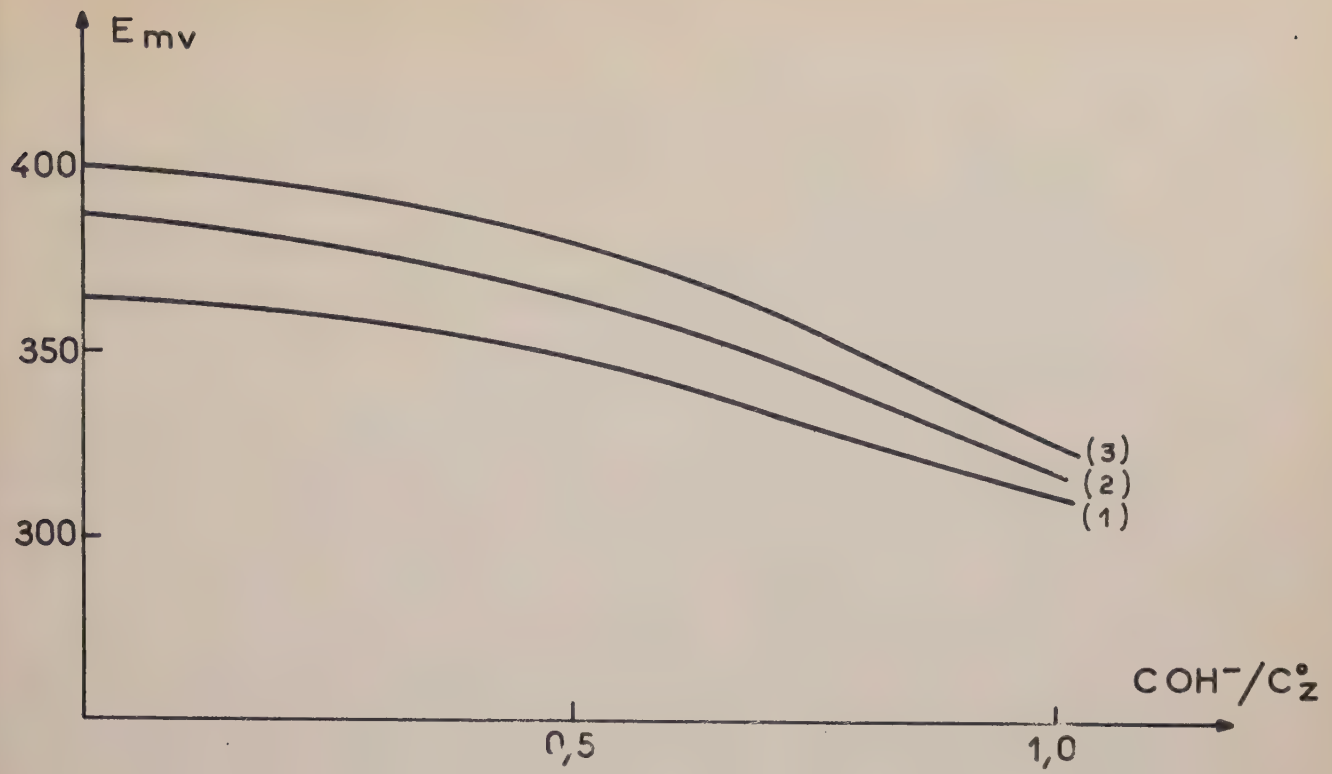


FIGURE 3 : Variation du pH et du potentiel E_{Ag} pour des mélanges EDTA-nitrate d'argent.



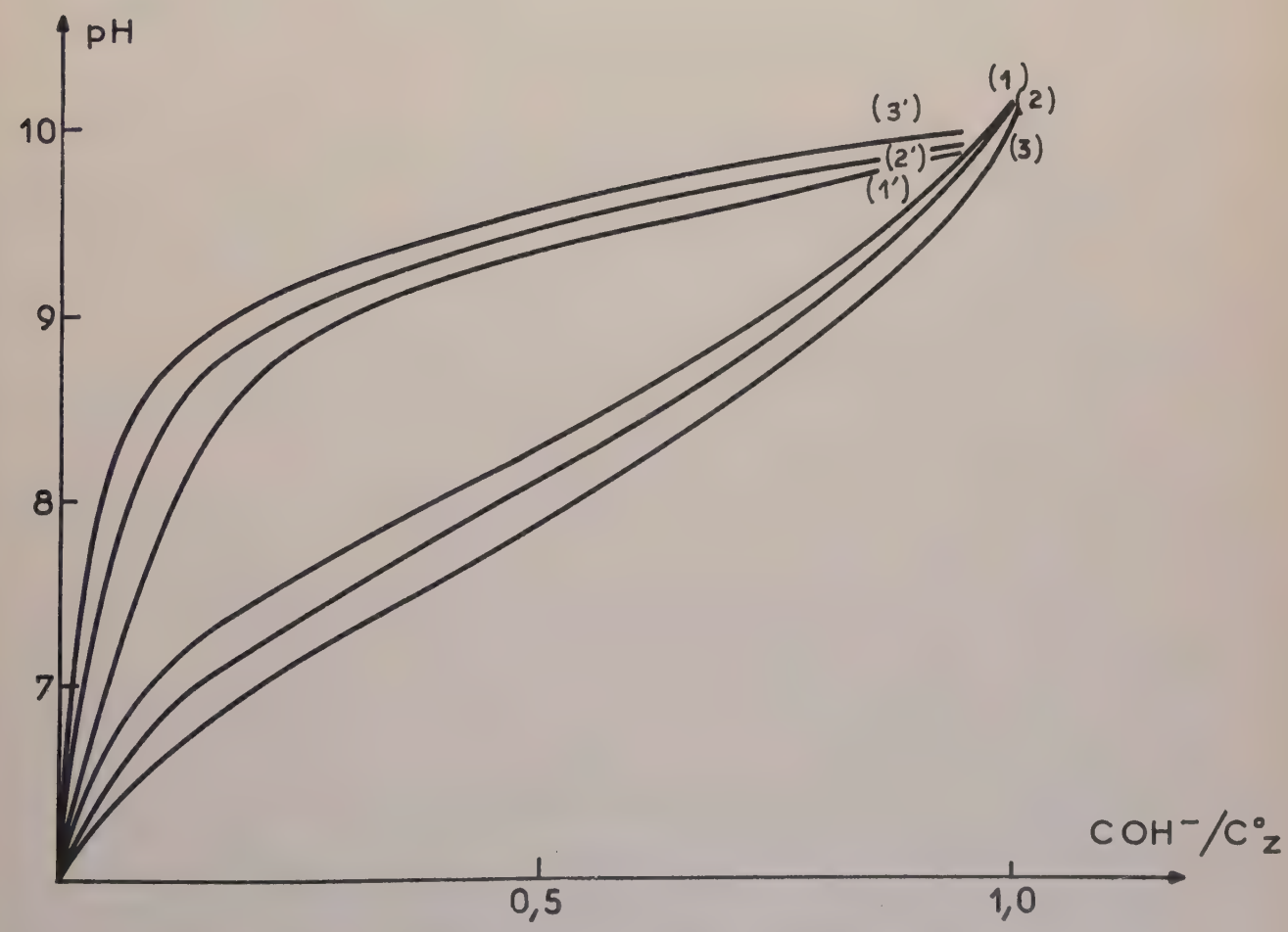


FIGURE 4 : Variation du pH et du potentiel E_{Ag} pour les mélanges NTA-nitrate d'argent.

l'électrode de verre aux ions alcalins est beaucoup plus importante pour les ions Na^+ que pour les ions K^+, en milieu nettement basique (32). Il en résulte des erreurs importantes sur la valeur du pH, notablement plus élevées avec NaOH qu'avec KOH ou RbOH.

D'un autre côté, une étude récente de BOTTS (9) met en évidence la complexation des ions alcalins par l'EDTA ; la stabilité des complexes MY^{3-} ainsi formés, décroît rapidement de l'ion Li^+ (pk_a = 2,89), à l'ion Rb^+ (pk_a = 0,59).

Dans le cas présent, le grand excès d'ions K^+ favorise la formation du complexe KY^{3-} (pk_a = 0,92) et perturbe quelque peu les autres équilibres de complexation. Nous n'en tiendrons pas compte, comme ce fut le cas pour tous les complexes de l'EDTA, dont les constantes de dissociation ont été déterminées jusqu'à ce jour.

Dans ces conditions, les moyennes des résultats obtenus pour les différents complexes à diverses concentrations, sont rassemblées dans le tableau I suivant :

Concentrations en $M.l^{-1}$ / Complexes étudiés	5.10^{-4}	10^{-3}	2.10^{-3}
ADA ($C°_{Ag} = C°_X$) Complexe AgX^-	$2,6 .10^{-4}$	$3,4 .10^{-4}$	$3,7 .10^{-4}$
EDTA ($C°_{Ag} = C°_Y$) Complexe AgY^{3-}	$5,1 .10^{-8}$	$4,6 .10^{-8}$	$2,6 .10^{-8}$
Complexe $AgHY^{2-}$	$9,0 .10^{-4}$	$9,3 .10^{-4}$	$8,6 .10^{-4}$
NTA ($C°_{Ag} = C°_Z$) Complexe AgZ^{2-}	$0,90.10^{-4}$	$1,05.10^{-4}$	$0,85.10^{-4}$

TABLEAU I

Les valeurs obtenues pour les complexes AgY^{3-} et AgX^{-} dépendent manifestement de la concentration. On peut tenter d'expliquer ces variations en supposant la formation d'autres complexes que les complexes 1:1.

Ainsi, l'ADA donnant des complexes 1:2 avec de nombreux cations métalliques, nous avons supposé la formation du complexe AgX_2^{3-} suivant l'équilibre :

$$AgX^{-} + X^{2-} \rightleftharpoons Ag\,X_2^{3-}$$

Dans le cas de l'EDTA, les études antérieures sur les complexes métalliques ont montré que l'existence de complexes 1:2 est très peu probable. Par ailleurs, nous savons qu'en présence d'un excès d'ions Ag^{+} il y a précipitation du sel Ag_2H_2Y ; nous avons donc supposé la formation du complexe 2:1, Ag_2Y^{2-} suivant l'équilibre :

$$Ag^{+} + AgY^{3-} \rightleftharpoons Ag_2Y^{2-}$$

Nous allons exposer brièvement le calcul des constantes de dissociation de ces complexes, en prenant l'ADA comme exemple.

Désignons par k'_a la constante apparente de dissociation du complexe 1:2 à partir du complexe 1:1

$$k'_a = \frac{(Ag\,X^{-})\ (X^{2-})}{(Ag\,X_2^{3-})}$$

Nous pouvons écrire :

$$C°_{Ag} = (Ag^{+}) + (AgX^{-}) + (AgX_2^{3-})$$

$$C°_{X} = (X) + (AgX^{-}) + 2(AgX_2^{3-})$$

Une troisième relation provient de la condition d'électro-neutralité des solutions que nous écrirons ainsi :

$$(K^{+})+(Ag^{+})+(H^{+}) = (NO_3^{-})+(HX^{-})+2(X^{2-})+(AgX^{-})+3(AgX_2^{3-})+C_{OH^{-}}$$

où C_{OH^-} est la concentration en ions OH^- ajoutés à la solution.

On déduit, de ces trois relations, les concentrations des complexes (AgX^-) et (AgX_2^{3-}) à l'équilibre ; les constantes apparentes k_a et k'_a ont alors pour expression :

$$k_a = \frac{(Ag^+)(C°_X - C_{OH^-})}{(\alpha_2 - 1)\left[2\,C°_{Ag} - 2(Ag^+) - C°_X\right] + \alpha_2\,(C°_X - C_{OH^-})}$$

$$k'_a = \frac{(C°_X - C_{OH^-})\left[2\,C°_{Ag} - 2(Ag^+) - C°_X + \dfrac{(C°_X - C_{OH^-})\alpha_2}{\alpha_2 - 1}\right]}{(\alpha_2 - 1)\left[C°_X - C°_{Ag} + (Ag^+)\right] - \alpha_2(C°_X - C_{OH^-})}$$

Des formules analogues peuvent être obtenues pour l'EDTA. Les valeurs expérimentales trouvées en tenant compte de la formation de deux complexes ne semblent plus dépendre de la concentration.

En définitive, nous retiendrons, comme constantes de dissociation des complexes étudiés, les valeurs suivantes :

Pour l'EDTA

$$k_{Ag\,Y^{3-}} = (5{,}3 \pm 0{,}3).10^{-8}$$

$$k_{Ag_2Y^{2-}} = (1{,}6 \pm 0{,}7).10^{-4}$$

$$k_{AgHY^{2-}} = (9{,}0 \pm 0{,}6).10^{-4}$$

Pour l'ADA

$$k_{AgX^-} = (4{,}2 \pm 0{,}6).10^{-4}$$

$$k_{AgX_2^{3-}} \simeq 10^{-2}$$

Pour le NTA

$$k_{AgZ^{2-}} = (0{,}95 \pm 0{,}15).10^{-5}$$

Les erreurs pouvant entacher les valeurs des constantes sont relativement importantes. Par suite de la

grande dilution des solutions utilisées, les variations du potentiel E_{Ag} sont faibles et entraînent une incertitude importante sur la concentration des ions Ag^+. Les erreurs expérimentales sur le pH influent beaucoup moins sur les valeurs des constantes. Dans ces conditions, seul l'ordre de grandeur des constantes de dissociation des complexes Ag_2Y^{2-} et AgX_2^{3-} a pu être obtenu. Dans le cas du NTA, un tel calcul n'est même pas possible, ce qui laisse supposer que si un complexe du type AgZ_2^{5-} existe, il est très peu stable.

III - MESURES MICROCALORIMETRIQUES

L'enthalpie de formation de quelques complexes argentiques des acides APC a été mesurée directement, à l'Institut de Microcalorimétrie de Marseille*, par la méthode qui consiste à enregistrer le flux thermique mis en jeu, pendant la durée de la réaction de complexation. Cette méthode est beaucoup plus sensible que la méthode thermométrique classique. Les mesures se sont révélées être très difficiles par suite de la faible concentration des solutions expérimentales, voisine de 10^{-3} $M.l^{-1}$.

Le processus expérimental est le suivant :

- Dans une première phase, on ajoute la solution de nitrate d'argent à une solution de complexon jusqu'à équivalence. Soit ΔH_1 l'enthalpie mesurée.

- Dans une deuxième phase, on neutralise la solution obtenue précédemment, en ajoutant une solution basique. L'enthalpie mesurée alors est ΔH_2.

Les enthalpies successivement mesurées ΔH_1 et

---

* Nous remercions vivement M. LAFFITTE et M. TACHOIRE pour le grand intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

ΔH_2 ne semblent pas être bien reproductibles. Seule, l'enthalpie totale ΔH peut être obtenue avec une bonne précision ; dans le cas du complexe AgY^{3-}, elle s'exprime par la relation simple suivante :

$$\Delta H = x\ \Delta H_{AgY^{3-}} - (1 - x)\ \Delta H_{HY^{3-}} + \Delta H_{H_2O}$$

où x est le taux de complexation,

$\Delta H_{AgY^{3-}}$ est l'enthalpie recherchée

$\Delta H_{HY^{3-}}$ est l'enthalpie de neutralisation de l'espèce ionique HY^{3-}

ΔH_{H_2O} est l'enthalpie de formation d'une molécule d'eau.

Ces deux dernières grandeurs valent respectivement $-13{,}62$ kcal.mole^{-1} et $-5{,}35$ kcal.mole^{-1} dans les conditions expérimentales (17, 23). Une série de mesures microcalorimétriques, réalisée sur des solutions ayant une concentration de $1{,}25.10^{-3}$ M.l^{-1}, donne le résultat suivant :

$$\Delta H = -14{,}5 \pm 0{,}1 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

dans le cas du complexe AgY^{3-}.

L'enthalpie de complexation $\Delta H_{AgY^{3-}}$, calculée à partir de la relation précédente, en prenant $x = 0{,}93$ (54), est la suivante :

$$\Delta H_{AgY^{3-}} = -1{,}3 \pm 0{,}1 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Nous avons vu que le pk de dissociation du complexe AgY^{3-} est voisin de 7,3 et correspond à une enthalpie libre $\Delta G_{AgY^{3-}}$ d'environ $-4{,}4$ kcal.mole^{-1}.

Dans ces conditions, on trouve :

$$-T\Delta S_{AgY^{3-}} = -3{,}1 \pm 0{,}1 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

La contribution du terme entropique à la stabilité du com-

plexe AgY^{3-} est prépondérante, comme c'est d'ailleurs le cas pour la plupart des complexes métalliques des acides APC.

Les valeurs des enthalpies de formation d'autres complexes argentiques sont trop imprécises pour pouvoir donner lieu à une interprétation.

IV - CONFIGURATION DES COMPLEXES ARGENTIQUES DES ACIDES APC

Il est tentant d'attribuer une configuration aux complexes argentiques étudiés, en accord avec leur stabilité, par comparaison avec les structures proposées par divers auteurs, pour les complexes argentiques des amines et des amino-acides.

Les amines donnent, avec les ions Ag^+, des complexes 1:1 et 1:2, de stabilité voisine, les complexes 1:2 étant cependant un peu plus stables que les complexes 1:1. Les pK de dissociation apparents pk_{1_a} et pk_{2_a} sont respectivement voisins de 3,20 et 3,70 pour les amines primaires, de 2,90 et 3,20 pour les amines secondaires. Les complexes argentiques des amines tertiaires sont beaucoup moins stables puisque $p(k_1\ k_2)_a$ est en moyenne de 4,20 (7).

Les diamines forment, avec les ions Ag^+, des complexes cycliques très stables, par suite de l'intervention des doublets des deux atomes d'azote. Le pk de dissociation de ces complexes 1:1 est voisin de 5,9, sauf pour l'éthylènediamine où il est de 4,70 seulement (88).

Les aminoacides, sous leur forme non protonée, donnent également des complexes argentiques 1:1 et 1:2 de stabilité voisine ; les constantes de dissociation d'un certain nombre de ces complexes sont rassemblées dans le tableau II.

Aminoacide	pk_{1_a}	pk_{2_a}	Conditions expérimentales
$NH_2CH_2COO^-$	3,70	3,30	$\mu = 0,5$ t = 20°
$CH_3-\underset{\underset{NH_2}{\vert}}{CH}-COO^-$	3,64	3,54	$\mu \sim 0$ t = 25°
$CH_3NH\ CH_2COO^-$	3,04	2,84	$\mu = 0,016$ t = 25°
$(CH_3)_2N\ CH_2COO^-$	2,91	2,81	$\mu = 0,013$ t = 25°

On peut constater que la stabilité des complexes argentiques décroît des aminoacides à groupement aminé primaire, comme la glycine, aux aminoacides à groupement aminé tertiaire, comme la N-diméthylglycine (31).

Voyons maintenant quelles peuvent être les configurations spatiales des complexes argentiques des acides APC.

1° - Complexes de l'ADA

Le complexe AgX^- est à peine plus stable que le complexe 1:1 de la N-méthylglycine. Il est possible d'attribuer cet accroissement de stabilité à l'augmentation d'entropie de complexation par suite d'une déshydratation plus complète de l'ion argent. L'ion AgX^- a probablement la configuration tétraédrique représentée sur la figure 5.

Il est par contre difficile de prévoir la structure du complexe 1:2 AgX_2^{3-}. On peut envisager une configuration analogue à celle des complexes argentiques des amines secondaires où l'ion Ag^+ est linéairement coordonné. Il est également possible que l'ion Ag^+ soit tétracoordonné, chacune des molécules d'ADA possédant alors un

groupement CH_2COO^- libre et un autre complexé. Le complexe AgX_2^{3-} possède alors une configuration tétraédrique* semblable à celle de l'ion AgY^{3-} (voir figure 5).

La différence de stabilité des complexes AgY^{3-} et AgX_2^{3-} provient essentiellement d'un terme entropique du à l'effet statistique, qui est désigné habituellement par "effet chélate" (69). Dans le cas présent, cette différence, voisine de 3,6, est du même ordre de grandeur que l'effet chélate observé pour d'autres complexes métalliques de l'ADA et de l'EDTA (3).

2° - Complexes de l'EDTA

Le complexe $AgHY^{2-}$ a une stabilité à peine plus élevée que celle du complexe argentique de la N-diméthylglycine, mais un peu plus faible que celle du complexe AgX^-.

Le pk de dissociation du complexe $AgHY^{2-}$, suivant l'équilibre acide-base :

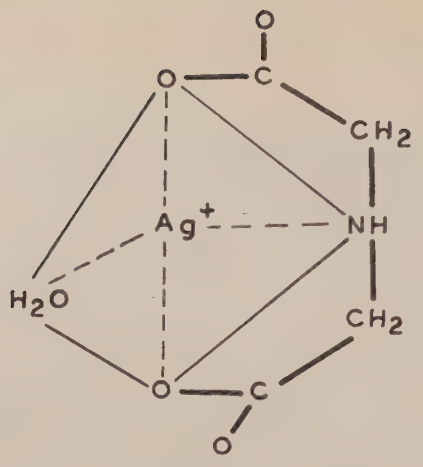
$$AgHY^{2-} \rightleftharpoons AgY^{3-} + H^+$$

est égal à 6,1, valeur très voisine du pk_3 de l'EDTA.

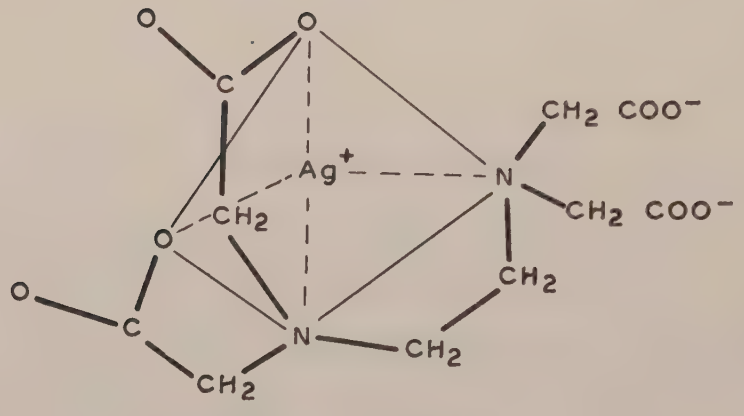
Le complexe $AgHY^{2-}$ possède donc un groupement NH^+, vis à vis duquel l'ion Ag^+ joue le même rôle que l'un des deux groupements NH^+ de l'espèce ionique H_2Y^{2-}, vis à vis de l'autre. L'ion argent est donc coordonné à un seul atome d'azote et aux deux groupements COO^- adjacents. Il

---

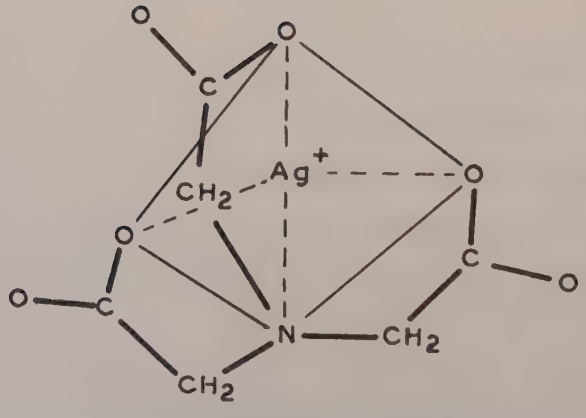
* L'étude d'un grand nombre de complexes argentiques a montré que l'ion Ag^+ a, le plus souvent un degré de coordination de 2 ou 4 et, plus rarement, de 3 (1).



Complexe Ag X^-



Complexe Ag Y^{3-}



Complexe Ag Z^-

FIGURE 5 : Configuration des complexes argentiques AgX^-, AgY^{3-} et AgZ^{2-}

semble donc que la configuration du complexe $AgHY^{2-}$ soit semblable à celle du complexe AgX^{-}.

Le complexe AgY^{3-} est, par contre, beaucoup plus stable. Sa grande stabilité doit être attribuée à la formation d'un complexe chélaté tétraédrique où interviennent les doublets des deux atomes d'azote, comme pour les complexes 1:1 des diamines, et deux groupements carboxyliques. La valeur élevée du terme entropique $- T \Delta S_{AgY^{3-}}$, dont la contribution à la stabilité du complexe AgY^{3-} est prépondérante, confirme bien l'importance de l'effet chélate. La configuration de ce complexe est représentée sur la figure 5.

La formation du complexe Ag_2Y^{2-}, à partir du complexe AgY^{3-}, nécessite la rupture d'une liaison $N \longrightarrow Ag$, le site disponible étant alors occupé par une molécule d'eau. Les pk de dissociation des complexes Ag_2Y^{2-} et AgX^{-} suivant les équilibres :

$$AgX^{-} \rightleftharpoons Ag^{+} + X^{2-}$$

$$Ag_2Y^{2-} \rightleftharpoons Ag^{+} + AgY^{3-}$$

sont peu différents l'un de l'autre. Chacun des deux groupements $-N(CH_2COO^{-})_2Ag^{+}$ du complexe Ag_2Y^{2-} a donc une configuration semblable à celle du complexe AgX^{-}.

3° - Complexe du NTA

Le complexe AgZ^{2-} est nettement plus stable que le complexe AgX^{-}. L'augmentation de stabilité ne peut pas s'expliquer uniquement par la coordination d'un groupement carboxylique supplémentaire. Elle provient en grande partie de l'augmentation d'entropie du complexe par suite de la déshydratation complète de l'ion Ag^{+}. Le complexe chélaté, AgZ^{2-}, doit avoir la configuration tétraédrique particuliè-

rement stable qui est représentée sur la figure 5.

Le processus de précipitation des sels argentiques des acides APC, à partir des complexes, est probablement très compliqué et n'a pas encore pu être élucidé. Nous proposons toutefois, dans une de nos publications (27), un mécanisme de précipitation des sels Ag_2H_2Y et Ag_4Y de l'EDTA à partir du complexe Ag_2Y^{2-}.

-=-=-=-=-=-

C O N C L U S I O N

-=-=-=-=-=-

Les acides aminopolycarboxyliques et leurs sels alcalins existent à l'état cristallin, sous la forme d'ions bipolaires, contrairement à ce que la plupart des auteurs ont affirmé jusque là. C'est ce que montrent, d'une manière irréfutable et concordante, nos études par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X. Les acides aminopolycarboxyliques sont semblables aux aminoacides, aussi bien par leurs propriétés acide-base, que par leur site de protonation.

L'étude spectroscopique met en évidence, en outre, des liaisons hydrogène intermoléculaires très fortes, entre les groupements carboxyliques acides et ionisés, probablement symétriques dans le cas de l'acide EDTA ; ces liaisons sont analogues à celles présentes dans la plupart des sels acides.

L'étude cristallographique du sel birubidique de l'EDTA, montre l'existence de liaisons hydrogène de type trifide entre chaque groupement NH^+ et les groupements COO^- voisins.

L'étude électrochimique et microcalorimétrique, en solution aqueuse, des complexes argentiques jusqu'alors ignorés, des acides aminopolycarboxyliques, nous a permis d'attribuer à ces complexes des configurations en accord

avec leur stabilité.

Nous envisageons, ultérieurement, pour achever notre travail, l'étude de la structure cristalline des acides aminodiacétique et éthylènediamine tétraacétique.

-=-=-=-=-=-=-

APPENDICE

TABLEAUX DES NOMBRES D'ONDES DES INTENSITES RELATIVES ET DES ATTRIBUTIONS DES BANDES D'ABSORPTION POUR LES ACIDES AMINOPOLYCARBOXYLIQUES ET LEURS DERIVES ENTRE 4000 et 250 cm^{-1}

-=-=-=-=-=-

Pour tous les composés étudiés, les nombres d'ondes sont donnés en cm^{-1}. Une attribution de toutes les bandes d'absorption de la N-méthylglycine, de la N-diméthylglycine et de leurs dérivés est proposée. Par contre, pour les acides ADA, EDTA et NTA et leurs dérivés, seules les bandes des vibrations principales ont été attribuées. Les fréquences soulignées des tableaux IV, V et VI de cet appendice ont déjà été représentées sur les tableaux I, II et III du chapitre II.

La signification des symboles qui caractérisent les bandes d'absorption est la suivante :

TF = très fort, F = fort, mF = moyen-fort, m = moyen, f = faible, tf = très faible, ep = épaulement, l = large, tr = bande de transmission.

-=-=-=-=-=-=-

TABLEAU I

Sels de sodium de la N-méthylglycine et de la N-diméthylglycine

$CH_3NH\ CH_2COO^-$	$CH_3ND\ CH_2COO^-$	$(CH_3)_2N\ CH_2COO^-$	Attribution
3291 F			νNH
2980 m	2980 m	2996 F	
2950 m	2950 m	2980 F	
2930 ép	2930 ép	2953 m	νCH_2 et νCH_3
2880 f	2880 ép	2925 ép	Combinaisons
2850 f	2850 m	2875 tf	
		2845 tf	
2807 m	2803 m	2819 m	$\nu_s CH_3 + 2\delta_s CH_3$
2789 l	2789 m	2778 m	
	2438 m		νND^+
1586 TF	1583 TF	1600 TF	$\nu_a COO^-$
1486 ép	1480 TF		
1468 mF	1455 f	1468 ép	δCH_3
1446 ép	1440 ép	1445 m	δCH_2
1430 F	1422 F	1419 F	$\nu_S COO^-$
1409 mF			δNH
		1402 F	$\delta_S CH_3$
1302 mF	1311 mF	1322 F	WCH_2
1240 f	1245 f	1265 m	tCH_2
1172 f	1225 f	1170 m	squelette
		1152 f	
1131 f	1132 f	1097 f	
1110 f	1110 f	1043 f	ρCH_3, ρCH_2
1054 f	1050 tf	1033 m	squelette
992 f	985 f	987 f	CNC
930 f	902 f	920 f	
875 ép	875 f	868 m	
842 F			γNH
706 m	702 m	717 m	δCOO^-
	662 m		γND
616 m	612 m	608 f	$WCOO^-$
493 m	492 m	522 f	ρCOO^-
387 m	387 m	390 f	δCCN

TABLEAU II

N-méthylglycine, dérivé deutérié et chlorhydrate

$CH_3NH_2^+CH_2COO^-$	$CH_3ND_2^+CH_2COO^-$	Attribution	$CH_3NH_2^+CH_2COOH$	Attribution
3035 m	3035 m			
	3022 f	νCH_3		
	3009 m	νCH_2		
	2972 f			
	2305 m			
3000 F,l(a)	2208 F,l(a)	$\nu_a NH_2(\nu_a ND_2)$	2930 TF	
		combinaisons	2835 TF	
2930 ép			2790 TF	νOH
2680 F,l(a)			2690 TF	νNH
2620 ép	2125 m		2597 ép	combinaisons
2570 m	2080 ép		2515 F	
	2050 F,l(a)	$\nu_s NH_2(\nu_s ND_2)$	2360 F	
2465 m	2020 F	combinaisons		
2430 F,l(a)				
	1910 mF (a)			
			1749 TF	$\nu C = O$
1646 TF		δNH_2	1613 m,l	δNH_2
1607 TF	1609 TF	$\nu_a COO^-$	1561 f	
1484 f	1490 f	δCH_3		
1467 m	1469 m		1460 ép	δCH_3
			1442 F	δCH_2
1438 F	1437 m	δCH_2	1412 ép	
1405 TF	1415 TF	$\nu_s COO^-$		
			1392 TF	δOH
1386 TF		wNH_2		
1300 TF	1308 TF	wCH_2	1314 f	wCH_2
1277 F	1264 F	CH_3-N	1298 tf	
	1250 F	δND_2		
			1212 TF	$\nu C - O$
	1182 m			
1162 f	1150 f			
1142 m	1109 m	wND_2^+ ?	1160 m	
	1075 f			
1060 m	1045 m	ρCH_3		ρCH_3
	1010 f	ρCH_2	1042 m	γCH_2
990 m	990 f	et squelette (b)		et squelette (b)
970 m	952 f		963 m	
	938 f		820 F	
920 ép	920 m		903 F	ρNH_2
890 F	889 m		843 TF	γOH
902 F		ρNH_2		
	793 f			
	731 m	ρND_2		
698 F	694 F	δCOO^-	647 F	δCOO
600 f	593 f	$wCOO^-$		
507 m	495 m	ρCOO^-		
489 m	479 m		489 m	ρCOO
377 m	374 m	δCCN	365 m	δCCN

(a) Les maximums les plus intenses.
(b) Vibrations de valence du squelette C - N - C - C.

TABLEAU III

N-diméthylglycine, dérivé deutérié et chlorhydrate

$(CH_3)_2NH^+CH_2COO^-$	$(CH_3)_2ND^+CH_2COO^-$	Attribution	$(CH_3)_2NH^+CH_2COOH$	Attribution
3028 ép, 3022 m 2982 f , 2958 f 2925 ép	3028 ép, 3022 m 2982 f , 2958 f 2925 ép	νCH_2, νCH_3 combinaisons	2984 F, 2943 F 2860 F, 2796 ép 2705 F, 2650 ép 2527 m, 2490 ép 2438 ép	νOH νNH^+ combinaisons
2620 F,l 2525 F,l 2450 F,l		νNH^+ et combinaisons		
	2040 F,l 1970 F,l 1880 F,l	νND^+ et combinaisons	1784 f	
			1747 TF	$\nu C=O$
1619 TF	1605 TF	$\nu_a COO^-$	1640 f	
1474 mF	1471 mF	$\delta_d CH_3$	1485 m	$\delta_d CH_3$
1450 ép	1450 ép	δCH_2	1452 m	δCH_2
1420 mF	1418 mF	$\delta_s CH_3$	1423 mF	δCH_3
1392 F	1388 F	$\nu_s COO^-$	1407 m	δOH
1369 F		δNH^+	1387 mF	δNH^+
1314 F	1310 F	wCH_2		
1262 F	1271 F	wCH_3	1293 m	wCH_3
1233 m	1261 m		1214 TF	$\nu C-O$
	1182 m			
1163 m	1163 m		1174 F	
1130 m	1130 m		1143 F	
1072 m	1070 m			
1062 m			1054 m	
	1040 m	δND^+		
1012 m , 992 m 962 f, 902 F	1008 m, 990 m 950 f, 884 F	squelette	1014 m, 1000 mF 965 m, 891 mF	squelette
862 m	848 m		837 mF	
705 m	669 m	δCOO^-	657 mF	δCOO
600 m	600 m	$wCOO^-$		
531 m	501 m	ρCOO^-	503 f	ρCOO
482 f	460 f		446 f	
362 f	357 m	δCCN	356 f	δCCN

TABLEAU IV

Acide aminodiacétique et ses dérivés

- Sel disodique $Na_2X.H_2O$ -

3510 ép, 3400 F,l, 3370 m,l, 3320 F, 3195 F,l, 2945 m, 2928 m, 2900 m ;
1678 m, 1590 TF, 1465 f, 1412 F, 1394 F, 1312 TF, 1294 TF, 1267 f, 1200 f, 1131 f, 1095 tf, 1030 f, 1000 m, 965 f, 963 m, 911 m, 875 tf, 822 F, 760 m, 715 m, 680 m, 620 m, 580 tf, 542 m, 470 f, 415 f, 342 f.

- Sel diargentique Ag_2X -

3297 F (νNH), 3155 tf, 3015 f, 2968 tf, 2958 tf, 2934 f ;
1600 F (?), 1565 TF ($\nu_a COO^-$), 1426 F, 1408 F, 1390 F ($\nu_s COO^-$), 1325 m, 1290 m, 1275 m, 1103 m, 1030 m, 960 f, 955 ép, 912 m, 835 tf, 729 m, 623 m, 612 ép, 565 f, 545 tf, 520 tf, 460 tf, 370 m,l.

- Sel diargentique deutérié -

2965 tf, 2930 tf, 2442 m (νND), 2422 tf ;
1600 F (?), 1580 TF et 1555 TF ($\nu_s COO^-$), 1428 F, 1416 F, 1398 F ($\nu_s COO^-$), 1325 f, 1300 F, 1269 ép, 1116 m, 1069 m, 1032 tf, 1022 tf, 962 f, 955 f, 913 f, 902 m, 803 tf, 747 m, 718 m, 615 tf, 600 tf, 552 tf.

- Sel monosodique -

3045 m,l, 2995 m, 2950 ép, 2968 tf, 2810 m, 2698 tf, 2628 tf ;
1628 F, 1553 F, 1455 m, 1411 TF, 1386 TF, 1352 F, 1328 m, 1255 tf, 1206 tf, 1065 m, 962 f, 940 tf, 909 F, 865 m, 846 m, 712 m, 701 m, 664 m, 546 tf, 550 m, 528 F, 455 f, 343 m, 322 m.

- Sel monosodique deutérié -

2993 f, 2960 tf, 2952 tf, 2245 m ($\nu_a ND_2^+$), 2175 m ($\nu_s ND_2^+$), 2120 ép ;
1650 ép, 1625 TF ($\nu_a COO^-$), 1605 ép, 1443 m, 1402 F et 1384 F ($\nu_s COO^-$), 1330 tf, 1313 F, 1238 tf, 1146 m, 986 tf, 909 F, 716 m, 706 m, 660 tf, 595 tf, 547 m, 450 tf.

- Acide H_2X -

3090 TF, 3015 m, 2998 m, 2967 m, 2915 m, 2850 m, 2765 m, 2710 m, 2662 ép, 2620 ép, 2590 F,l, 2470 F, 2420 F,l, 1960 ép, 1910 m,l ;
1705 F, 1590 ép, 1580 TF, 1560 ép, 1450 ép, 1425 F, 1390 TF, 1360 m, 1325 m, 1280 m, 1240 m,l, 1090 m, 1060 F, 1030 m, 952 m, 901 F, 852 m, 696 m, 575 m, 543 m, 467 F, 370 m, 320 m.

- Acide deutérié D_2X -

3015 m, 3005 m, 2316 ép, 2290 F, 2205 f, 2150 f, 2070 m, 2010 F, 1950 f, 1915 f, 1870 f, 1840 f (combinaisons) ; 1705 TF ($\nu C=O$), 1590 TF ($\nu_a COO^-$), 1447 F, 1408 TF ($\nu_s COO^-$), 1374 F, 1325 F ($\nu C-O$), 1290 m, 1272 m, 1168 F et 1160 F (δND_2^+), 1080 F (δOD), 1055 m, 1038 m, 1003 m, 940 f, 882 m, 861 m, 793 m, 770 m, 720 tf, 652 F, 573 m, 552 m, 458 F, 360 f, 310 m.

- Chlorhydrate $H_2X.HCl$ -

3075 ép, 3020 TF, 2980 TF, 2970 ép, 2835 F, 2780 F, 2630 m, 2580 ép, 2490 f, 2380 m, 2340 ép ; 1760 TF, 1736 TF, 1700 ép, 1600 ép, 1422 F, 1390 TF, 1288 m, 1196 TF, 1062 m, 970 tf, 913 tf, 872 F, 838 F, 771 m, 720 ép, 660 m, 647 m, 529 m, 442 m, 410 tf.

- Oxalate acide de Potassium -

2920 f, 2670 ép, 2400 m,l, 1970 ép, (combinaisons); 1780 ép, 1680 (tr ?), $\nu C=O$, 1450 F (δOH), 1400 TF ($\nu_s COO^-$), 1310 f, 1275 F, 1220 TF, 1100 F, 875 F, 852 f, 720 TF, 590 m, 500 TF, 470 ép, 367 TF, 320 m.

-=-=-=-=-=-=-

TABLEAU V

Acide éthylènediamine tétraacétique et ses dérivés

- Sel tétrasodique Na_4Y -

3400 tf,l, 2956 m, 2948 ép, 2872 m, 2830 m, 1630 ép, 1600 TF, 1425 F, 1340 m, 1291 m, 1278 f, 1252 f, 1182 m, 1126 F, 1085 m, 990 m, 930 f, 900 m, 870 f, 835 tf, 759 m, 747 m, 720 ép, 613 m, 458 m, 435 m.

- Sel disodique $Na_2H_2Y.2H_2O$ -

3520 m, 3380 m, 3315 f, 3028 m, 3003 f, 2960 m, 2780 f, 2720 f ;

1672 F, 1625 TF, 1473 F, 1445 tf, 1395 TF, 1360 F, 1315 F, 1290 F, 1222 f, 1190 m, 1025 m, 1018 m, 995 m, 940 m, 920 F, 898 m, 814 m, 708 F, 645 m,l, 600 f, 548 f, 492 m, 442 m, 392 m, 335 tf.

- Sel disodique deutérié $Na_2D_2Y.2D_2O$ -

3025 m, 3000 tf, 2975 tf, 2958 tf, 2602 m, 2500 m et 2412 tf (D_2O) ;

2275 m, 2250 m et 2215 m (combinaisons), 1620 TF ($\nu_a COO^-$), 1473 F, 1415 ép, 1395 TF ($\nu_s COO^-$), 1330 F, 1311 F, 1270 F, 1257 m, 1216 F, 1088 F, 1025 m, 995 m, 920 m, 898 m, 882 F, 802 F, 703 F, 690 m, 612 tf, 582 tf, 538 F, 483 F, 460 m, 440 F, 389 m, 332 f.

- Sel diargentique Ag_2H_2Y -

3012 F, 2997 F, 2962 F, 2750 m,l, 2665 ép ;

1620 F ($\nu_a COO^-$), 1452 m, 1395 TF ($\nu_s COO^-$), 1357 F (δNH^+), 1298 F, 1237 tf, 1212 m, 1123 tf, 1092 m, 1100 tf, 980 f, 956 m, 918 F, 909 F, 855 m, 804 m, 712 m, 685 m, 613 m, 597 f, 563 f, 487 m, 462 m, 436 m, 380 f, 313 tf.

- Acide H_4Y -

3018 F, 2998 F, 2985 F, 2950 m, 2860 m,l, 2770 m,l, 2660 m,l.

1690 TF, 1445 F, 1438 F, 1412 TF, 1387 TF, 1340 F, 1310 TF, 1252 f, 1230 f, 1210 m, 1195 ép, 1150 f, 1130 f, 1090 f, 1050 m, 1037 m, 1003 m, 972 ép, 960 F, 925 (tr), 865 F, 845 (tr), 785 F, 685 (tr), 590 F, 470 F, 458 F, 440 (tr), 428 F.

- Acide deutérié D_4Y -

3018 F, 2998 m, 2983 m, 2950 m, 2250 m,l, 2225 m, 2210 ép, 2170 m (combinaisons) ;

1690 TF ($\nu C=O$), 1650 ép, 1442 F, 1430 F, 1404 TF ($\nu C-O$), 1370 f, 1325 m, 1300 F, 1275 ép, 1240 tf, 1190 tf, 1120 m, 1080 m, 1030 f, 1003 m, 935 m, 900 (tr), 850 F, 800 m, 760 F, 725 f, 660 (tr), 570 m, 503 m, 448 m, 427 m, 370 m.

- Chlorhydrate $H_4Y.2HCl$ -

3028 m, 3018 m, 2992 m, 2975 F, 2850 F,l (νOH), 2650 m,l, 2520 m,l, 2400 m,l (combinaisons) ;
1737 TF (νC=O), 1633 f, 1468 m, 1445 m, 1428 F et 1415 F (νC-O), 1380 F, 1340 F, 1280 m, 1230 TF, 1205 TF (νOH), 1150 ép, 1065 m, 1054 f, 1009 f, 954 m, 925 f, 905 m, 892 F, 835 m, 825 m, 778 F, 710 f, 675 m, 662 f, 585 f, 538 m, 489 f, 454 f, 348 f.

- Succinate acide $NaH(CH_2COO)2$ -

3010 tf, 2950 f, 2875 tf ;
1715 TF,l (νC=O), 1580 F ($\nu_a COO^-$), 1456 m, 1390 m,l (νC=O), 1254 m, 1225 F,l, 1170 f, 915 (tr), 790 (tr), 642 m, 495 (tr), 475.

-=-=-=-=-=-

TABLEAU VI

Acide nitrilotriacétique et ses dérivés

- Sel trisodique $Na_3Z.0,5\ H_2O$ -

3450 f,l, 3340 f,l, 3200 f,l, 2960 f, 2928, 2912 f, 2874 f, 2856 f ;
1590 TF, 1570 F, 1445 m, 1402 F, 1332 F, 1321 F, 1280 m, 1265 m, 1253 m, 1236 tf, 1149 tf, 1135 m, 1127 f, 998 m, 989 m, 978 m, 940 tf, 912 m, 905 ép, 780 ép,l 745 ép, 726 m, 648 m, 632 m, 584 m, 535 m, 521 m, 508 m, 370 m, 348 m.

- Sel disodique Na_2HZ -

3088 m, 3012 m, 2953 m ;
1665 TF, 1622 TF, 1443 tf, 1398 m, 1385 F, 1350 F, 1298 m, 1235 f, 1203 f, 1120 tf, 1028 m, 960 mF, 927 tf, 918 tf, 900 F, 711 mF, 612 m, 516 m, 487 f, 370 ép, 360 m, 320 ép.

- Sel disodique deutérié Na_2DZ -

3012 m, 2953 m, 2860 tf, 2295 f (νND^+), 2280 ép ;
1661 TF et 1620 TF ($\nu_a COO^-$), 1407 F et 1393 F ($\nu_s COO^-$), 1326 m, 1306 tf, 1272 m, 1238 tf, 1203 f,l, 1127 tf, 1091 f (δND^+), 1030 f, 1003 f, 962 tf, 945 f, 932 f, 921 tf, 900 tf, 879 F, 711 m, 609 f, 585 tf, 514 m.

- Sel diargentique Ag_2HZ -

3055 f,l (νNH^+), 2981 f, 2952 f, 2931 f ;
1642 TF et 1570 TF ($\nu_a COO^-$), 1407 et 1393 F ($\nu_s COO^-$), 1380 F, 1348 F (δNH^+), 1329 f, 1313 F, 1197 tf, 1043 f, 962 m, 913 m, 904 m, 716 m, 694 f, 631 tf, 608 tf, 558 m, 520 m, 376 f, 352 f.

- Acide H_3Z -

3040 m, 3030 ép, 2996 f, 2988 m, 2970 f, 2966 f, 2400 m,l, 1850 m,l ;
1722 TF, 1540 ép,l, 1460 m, 1431 F, 1405 m, 1380 m, 1330 F, 1230 TF,l, 1200 TF, 1105 ép, 1075 f, 1008 F, 965 F, 930 f, 898 F, 861 m, 742 F, 676 m, 587 f, 550 f, 481 m, 370 m, 346 m, 328 m.

- Acide deutérié D_3Z -

3038 f, 3022 f, 2992 f, 2986 f, 2951 f, 2267 m,l (νND^+), 2180 f ;
1940 ép, 1830 ép, 1720 TF $\nu(C=O)$, 1620 m,l, 1432 TF, 1400 TF, 1330 f, 1318 f, 1285 ép, 1278 m, 1254 F, 1200 ép, 1095 ép, 1088 F,l, 1068 F, 1032 m, 998 m, 965 F, 923 tf, 908 f, 964 m, 790 f, 728 m, 714 m, 657 f, 645 f, 575 tf, 560 tf, 534 tf, 472 m, 410 tf, 365 m, 346 m, 328 m.

- Chlorhydrate $H_3Z.HCl.2H_2O$ -

3487 F, 3358 m, 3178 m,l, 3019 tf, 2985 f, 2783 m,l, 2640 f, 2545 f, 2460 m ;
1890 f,l, 1760 TF, 1729 TF, 1710 TF, 1466 m, 1450 m, 1413 F, 1395 tf, 1370 m, 1334 m, 1290 m, 1267 m, 1242 F, 1226 F, 1213 m, 1202 F, 1076 m, 1058 tf, 1009 f, 970 m, 962 m, 942 m, 926 f, 889 F, 842 m, 747 m, 700 tf, 668 f, 578 f, 496 m, 482 m, 370 f, 348 m.

- Adipate acide LiH $(CH_2CH_2COO)_2$ -

2978 m, 2948 m, 2945 m, 2878 m, 2450 m,l (νOH), 1950 ép ;
1650 TF,l (νC=O), 1490 f, 1461 m, 1415 ép, 1405 F, 1362 m, 1322 (tr), 1295 f, 1270 f, 1232 f, 1150 F,l 1070 f, 1015 (tr), 940 (tr), 910 F, 800 m, 757 m, 735 m, 690 m, 652 f, 572 m, 550 F, 500 F, 468 F, 420 m, 355 F.

-=-=-=-=-=-

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les sels Na_2X, $Na_2H_2Y.2H_2O$ (Eastman-Kodak), les acides H_4Y et H_3Z (Siegfried S.A.), la N-méthylglycine et la N-diméthylglycine (Fluka), les acides oxalique, succinique et adipique (Prolabo) ont été utilisés sans purification complémentaire. Les sels NaHX, Na_4Y, Na_3Z et Na_2HZ, les N-méthyl (et N-diméthyl) glycinates de sodium ainsi que tous les sels acides ont été préparés par cristallisation de solutions basiques des acides correspondants. L'acide H_2X a été préparé par acidification d'une solution du sel Na_2X.

Tous les chlorhydrates ont été obtenus par cristallisation, après dissolution des acides correspondants dans des solutions concentrées d'acide chlorhydrique. Quant aux dérivés deutériés, ils ont été préparés par dissolution des composés hydrogénés correspondants dans l'eau lourde, suivie d'une cristallisation.

Tous les composés que nous avons préparés ont été desséchés sous vide en présence de P_2O_5, puis analysés par titration en solution aqueuse et par gravimétrie.

Les échantillons ont été examinés en suspension dans le fluorolube pour la région de 4000 à 1350 cm^{-1} et dans le nujol entre 1350 et 250 cm^{-1}. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 250 cm^{-1} en spectrophotométrie (spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 521).

BIBLIOGRAPHIE

1 - S. AHRLAND, J. CHATT, N.R. DAVIES, A.A. WILLIAMS - J. Chem. Soc., 1963, p. 264.
2 - N. ALBERT et R.M. BADGER - J. Chem. Phys., 1958, 29, 5, 1193.
3 - G. ANDEREGG - Helv. Chim. Acta, 1964, 47, 1801.
4 - G. ANDEREGG - Helv. Chim. Acta, 1963, 46, 75.
5 - W.H. BAUR - Acta Cryst., 1965, 19, 909.
6 - L.J. BELLAMY - The Infrared spectra of complex molecules. Methuen and Co. London, 1958.
7 - J. BJERRUM, G. SCHARZENBACH et L.G. SILLEN - Stability constants, Part. II.
8 - R. BLINC, D. HADZI, A. NOVAK - Zeit. Electrochem., 1960, 64, 567.
9 - R.F. BOGUCKI et A.E. MARTELL - J. Amer. Chem. Soc., 1958 80, 4170.
10 - J. BOTTS - Biochemistry, 1965, 4, 9, p. 1788.
11 - S. BRATOZ, D. HADZI, N. SHEPPARD - Spectrochim. Acta 1956, 8, 249.
12 - D.M. BUSCH et J.C. BAILAR - J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 4574.
13 - D.M. BUSCH et J.C. BAILAR - J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 716.
14 - M.J. BUTTLER et D.C. MAC KEAN - Spectrochim. Acta, 1956, 21, 465.
15 - F.F. CARINI et A.E. MARTELL - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5745.
16 - F.F. CARINI et A.E. MARTELL - J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 4810.
17 - F.F. CARINI et A.E. MARTELL - J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 2153.
18 - G.B. CARPENTER et J. DONOHUE - J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2315.
19 - S. CHABEREK et A.E. MARTELL - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5052.
20 - D. CHAPMAN - J. Chem. Soc., 1955, p. 1766.
21 - D. CHAPMAN, D.R. LLOYD et R.H. PRINCE - Proc. Chem. Soc., 1963, p. 336.

22 - D. CHAPMAN, D.R. LLOYD et R.H. PRINCE - J. Chem. Soc., 1963, 3645.
23 - R.G. CHARLES - J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 5834.
24 - B. CHENON et C. SANDORFY - Can. J. Chem., 1958, 36, 1181
25 - W. COCHRAN et B.R. PENFOLD - Acta Cryst., 1952, 5, 644.
26 - D. COOK - Can. J. Chem., 1964, 42, 2292.
27 - M. COTRAIT et J. JOUSSOT-DUBIEN - Bull. Soc. Chim., 1966 1, 114.
28 - M. COTRAIT, A. NOVAK, C.R. Acad. Sc. Paris, 1967, 264B, 1659.
29 - D.W. CRUICKSHANK - J. Chem. Soc., 1962, 63, 1737.
30 - D.W. CRUICKSHANK, J.M. ROBERTSON - Acta Cryst., 1953, 6, 698.
31 - S.P. DATTA et A.K. GRZYBOWSKY - J. Chem. Soc., 1959, p. 1091.
32 - M. DOLE - L'électrode en verre - Dunod (1952)
33 - B. DUPUY et C. GARRIGOU-LAGRANGE - J. Chim. Phys., 1962, 62, 1359.
34 - B. DUPUY - Thèse d'Etat, 1967, n° 211, N° CNRS : A.O.1275.
35 - E.A.V. EBSWORTH et N. SHEPPARD - Spectrochim. Acta, 1958 13, 261.
36 - P.L. EDELIN de la PRAUDIERE et L.A.K. STAVELEY - J. Inorg. Chem., 1964, 26, 17 B.
37 - J.C. EVANS - Spectrochim. Acta, 1962, 18, 507.
38 - L. GOLIC et J.C. SPEAKMAN - J. Chem. Soc., 1965, p. 2521
39 - J.P. GREENSTEIN et M. WINITZ - The chemistry of amino-acides (1961), J. Wiley et Sons.
40 - G. E. GURR - Acta Cryst., 1963, 16, 690.
41 - G. HIGH-BOWEN - Interatomic distances, 1959, London, Chem. Soc.
42 - R.L. GUSTAFSON et A.E. MARTELL - J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 525.
43 - R.L. GUSTAFSON - J. Chem. Ed., 1960, 37, 603.
44 - D. HADZI et N. SHEPPARD - Proc. Roy. Soc., 1953, A 216, 247.
45 - D. HADZI et A. NOVAK - Spectrochim. Acta, 1962, 18, 1059.
46 - D. HADZI, A. NOVAK et J.E. GORDON - J. Phys. Chem., 1963, 67, 1168.
47 - M. HAURIE et A. NOVAK - J. Chim. Phys., 1965, 62, 120.
48 - W.C. HIGGINSON - J. Chim. Soc., 1962, p. 2761.
49 - J.L. HOARD, C.H. KENNARD et G.S. SMITH - J. Inorg. Chem. 1963, 2, 1316.
50 - J.L. HOARD, L. BRYUNKOOK et M.D. LIND - J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 1612.
51 - L. HUGUES - J. Amer. Chem. Soc., 1960, 63, 1737.
52 - J.A. HULL, R.H. DAVIES, L.A.K. STAVELEY - J. Chem. Soc., 1964, p. 5422.

53 - Y. ITAKA - Acta Cryst., 1960, 13, 35.
54 - J. JOUSSOT-DUBIEN et M. COTRAIT - J. Chim. Phys., 1964, p. 1211.
55 - I.L. KARLE et J. KARLE - Acta Cryst., 1964, 17, 835.
56 - C.H.L. KENNARD - Inorg. Chim. Acta, 1967, 1, 347.
57 - D.M. KIRSCHENBAUM - Appl. Spectroscopy, 1963, 17, 149.
58 - S. KIRSCHNER - J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 2373.
59 - W. KLEMPERER et C.G. PIMENTEL - J. Chim. Phys., 1954, 22, 1399.
60 - R.J. KULA et D.T. SAWYER - Inorg. Chem., 1964, 3, 458.
61 - R.J. KULA, D.T. SAWYER, S.I. CHAN et C.M. FINLEY - J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 2930.
62 - H.G. LANGER - Inorg. Chem., 1963, 2, 1080.
63 - R.B. LE BLANC et H.L. SPELL - J. Phys. Chem., 1960, 64, 949.
64 - J. LEIFER et E.R. LIPPINCOTT - J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 5098.
65 - M.D. LIND, M.J. HAMOR, J.A. HAMOR et J.L. HOARD - J. Inorg. Chem., 1964, 3, 34.
66 - M.L. MORRIS et D.M. BUSCH - J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5178.
67 - K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES et R.E. RUNDLE - J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 6480.
68 - (I) K. NAKAMOTO, Y. MORIMOTO et A.E. MARTELL - J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 2081.
(II) K. NAKAMOTO, Y. MORIMOTO et A.E. MARTELL - J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 309.
69 - G.H. NANCOLLAS - Interactions in Electrolyte Solutions, Elsevier Publish 1966.
70 - G. NEWMAN et D.B. POWELL - J. Chem. Soc., 1962, p. 3447.
71 - A. NOVAK et M. COTRAIT - Ann. Chim., 1966, t.I, 263.
72 - (I) A. NOVAK, M. COTRAIT, J. JOUSSOT-DUBIEN et J. LASCOMBE - Bull. Soc. Chim., 1965, p. 1440.
(II) A. NOVAK, M. COTRAIT, J. JOUSSOT-DUBIEN - Bull. Soc. Chim., 1965, p. 1808.
(III) A. NOVAK, M. COTRAIT, J. JOUSSOT-DUBIEN - Bull. Soc. Chim., 1965, p. 2536.
73 - D.C. OLSON et D.W. MARGERUM - J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 5602.
74 - J. PARIMALA et C.L. PANT - Acta Cryst., 1965, 18, 806.
75 - R.L. PECSOK - J. Chem. Ed., 1952, 29, 597.
76 - J.V. QUAGLIANO, S. KIDA et J. FUJITA - J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 724.
77 - S. RICHARDS, B. PEDERSON, J.V. SILVERTON et J.L. HOARD - J. Inorg. Chem., 1964, 3, 27.
78 - R.E. RUNDLE - Journal de Physique, 1964, 25, 487.
79 - R.E. RUNDLE et A.M. PARASOL - J. Chem. Phys., 1952, 20, 9, 1487.
80 - D.T. SAWYER - Annals of N.Y. Acad. Sc., 1960, 88, 307.

81 - D.T. SAWYER, P.J. PAULSEN, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80 1597.
82 - D.T. SAWYER, P.J. PAULSEN, J. Amer. Chem. Soc. 1958,80,816
83 - D.T. SAWYER, J.E. TACKETT, J. Amer. Chem. Soc. 1963,85,2390
84 - D.T. SAWYER, J.E. TACKETT, J. Amer. Chem. Soc. 1963,85,314
85 - D.T. SAWYER, J.M. MAC KINNIE, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 4191.
86 - G. SCHWARZENBACH - Helv. Chim. Acta, 1933, 16, 522.
87 - G. SCHWARZENBACH et H. ACKERMANN - Helv. Chim. Acta, 1947, 30, 1798.
88 - G. SCHWARZENBACH, H. ACKERMAN, B. MAISSEN, G. ANDEREGG - Helv. Chim. Acta, 1952, 35, 2337.
89 - G. SCHWARZENBACH, J. HELLER - Helv. Chim. Acta 1951 34 576
90 - G. SCHWARZENBACH, E. KAMPITSCH et R. STEINER - Helv. Chim. Acta, 1946, 29, 1133.
91 - G. SCHWARZENBACH, R. GUT et G. ANDEREGG - Helv. Chim. Acta 1954, 37, 937.
92 - R.E. SIEVERS et J.C. BAILAR - J. Inorg. Chem., 1962, 1, 174
93 - G.S. SMITH et J.L. HOARD - J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 556.
94 - N.D. SOKOLOV - Ann. Chim., 1965, t. 10, 497.
95 - J.C. SPEAKMAN - J. Chem. Soc., 1949, p. 3357.
96 - J.C. SPEAKMAN et M.H. MILLS - J. Chem. Soc., 1961, p. 1164
97 - R.H. STANFORD - Acta Cryst., 1967, 23, 825.
98 - L.A.K. STAVELEY et T. RANDALL - Discus. Faraday Soc., 1958 26, 157.
99 - F. STRAFELDA - Coll. Czech. Chem. 1962, 27, 343.
100 - S. SUZUKI, T. SHIMANUSHI, M. TSUBOI - Spectrochim. Acta, 1963, 19, 1195.
101 - J.E. TACKETT et D.T. SAWYER - J. Inorg. Chem., 1964 3 304
102 - Y. TOMITA et K. UENO - J. Chem. Soc. Japan, 1963 36 1070
103 - Y. TOMITA, T. ANDO et K. UENO - J. Chem. Soc. Japan, 1964 38, 1381.
104 - M. TSUBOI, T. TAKENISHI et A. NAKAMURA - Spectrochim. Acta, 1963, 19, 271.
105 - M. TSUBOI, T. ONISHI et I. NAKAGAWA - Spectrochim. Acta, 1958, 12, 253.
106 - A.R. UBLEHLODE et K. GALLAGHER - Acta Cryst., 1955, 8, 71.
107 - S.C. WALLWORK - Acta Cryst., 1962, 15, 758.
108 - C.C. WATSON - Spectrochim. Acta, 1960, 16, 1322.
109 - W.A. WEAKLIEM et J.L. HOARD - J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 549.

-=-=-=-=-=-=-

DEUXIEME THESE

ASSOCIATION D'IONS DANS DES SOLVANTS DE FAIBLE CONSTANTE DIELECTRIQUE

Vu et approuvé

Bordeaux, le 196

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer

Bordeaux, le 196

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN